



Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l'argent

Ludovic Deliere

► To cite this version:

Ludovic Deliere. Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants dopés à l'argent. Matériaux. Université Claude Bernard - Lyon I, 2015. Français. NNT : 2015LYO10212 . tel-01276352

HAL Id: tel-01276352

<https://theses.hal.science/tel-01276352>

Submitted on 19 Feb 2016

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre 212 - 2015

Année 2015

THÈSE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE LYON

Préparée au LABORATOIRE RADIOANALYSE BAS NIVEAU,
CEA, DAM, DIF, F-91297, ARPAJON, FRANCE

Présentée devant

L'UNIVERSITE CLAUDE BERNARD LYON 1
École doctorale de Chimie de Lyon (ED206)

Pour l'obtention du **DIPLOME DE DOCTORAT**
(arrêté du 7 août 2006)

Présentée par

Ludovic DELIERE

Sujet de la thèse :

**Adsorption et séparation des gaz rares sur des adsorbants
dopés à l'argent**

Soutenue publiquement le 06 Novembre 2015

Devant le jury composé de :

M. Daniel BIANCHI, Professeur de l'Université Lyon 1/IRCELyon

Président du jury

Mme. Pascale MASSIANI, Directrice de Recherche CNRS/UPMC

Rapporteur

M. Carlos NIETO-DRAGHI, Ingénieur de Recherche, IFP Energies nouvelles

Rapporteur

Mme. Anne BOUTIN, Directrice de Recherche CNRS/ENS

Examineur

M. Sylvain TOPIN, Ingénieur de Recherche, CEA/DIF

Encadrant de thèse

M. Benoit COASNE, Chargé de Recherche CNRS/MIT

Encadrant de thèse

M. David FARRUSSENG, Directeur de Recherche CNRS/IRCELyon

Directeur de thèse

Remerciements

Le 6 Novembre 2015, j'ai eu le plaisir de présenter mes travaux de recherche devant un jury que je tiens à remercier. J'exprime ma gratitude au président du Jury M. Daniel BIANCHI, aux rapporteurs Mme Pascale Massiani et M. Carlos Nieto-Draghi ainsi qu'à Mme Anne BOUTIN examinatrice lors de la soutenance, qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail.

J'adresse mes remerciements dans un premier temps à mes encadrants, Sylvain et Benoit ainsi qu'à mon directeur de thèse, David. Vous avez été de très bon conseil durant toute ma thèse aussi bien sur le plan professionnel qu'extra-professionnel. Merci pour votre dynamisme et tout ce que vous m'avez apporté d'un point de vue scientifique.

- ❖ David : Tu as su être présent quand il le fallait et de manière toujours efficace, malgré la distance et ton agenda très chargé. Mes visites à Lyon et nos discussions ont toujours été très fructueuses.
- ❖ Benoit : Je te dois tout ce que je connais de la simulation moléculaire aujourd'hui. En tant qu'expérimentateur, ce n'était pas gagné d'avance niveau modélisation mais tu as su me convaincre de l'apport et surtout de l'utilité de la simulation moléculaire. Le fait que tu sois en détachement aux USA durant ma thèse m'a obligé à devenir autonome sur le sujet très rapidement, et nos échanges téléphoniques hebdomadaires m'ont été d'une grande aide dans l'avancement de mes travaux.
- ❖ Sylvain : ce fut un plaisir de partager « TON » bureau pendant ces 3 années. J'ai pu avoir l'honneur d'être ton premier thésard. Merci pour ta confiance ; Tu m'as laissé gérer mes recherches tout en gardant un œil avisé sur le sujet. J'ai appris beaucoup professionnellement parlant en travaillant quotidiennement avec toi. Merci pour ta présence et pour les discussions que nous avons pu avoir lorsque le travail se prolongeait tard le soir. Je n'oublierais évidemment pas nos dégustations de petits rhums et whiskys.

Je souhaite remercier les personnes qui ont pu participer à ce travail. Merci au service analytique de l'IRCE-Lyon pour les analyses TEM. Merci à Olivier pour les nombreuses analyses MEB et les journées que nous avons pu passer. Merci à Christophe Den Auwer de m'avoir permis de réaliser des analyses XAS au synchrotron SOLEIL et pour le traitement des données. Merci à Sophie De Vito pour les analyses DRX. Enfin, merci à toutes les

personnes avec qui j'ai pu échanger sur le sujet ; je pense à l'équipe du SCK-CEN en Belgique et à la société Air Liquide par l'intermédiaire de M. Régis Réau.

Je remercie le chef du service SRCE, Christophe, de m'avoir accepté au sein de son équipe. Merci à mes chefs de laboratoire ; Dans un premier temps Fabien, qui m'a accepté en tant que doctorant au laboratoire (anciennement) MSG. Puis Guilhem, qui m'a accueilli au sein du laboratoire RBN et qui a pris la thèse en cours. Tu t'es intéressé au sujet et a suivi l'avancé de mes recherches. Merci également à Thomas et Gilbert d'avoir intégré mes travaux dans le projet SPALAX.

Un grand merci à Jean, pour la pause-café journalière à 8h45 (même s'il a fallu assurer l'intérim quand tu étais absent), ta bonne humeur et surtout tes précieux conseils scientifiques.

Je remercie mes collègues que j'ai côtoyé quotidiennement par l'intermédiaire des 2 laboratoires : Evelyne, Gilles, Elen, Hugues, Anne-Claire, Sophie, Benoit, Audrey, Amélie, Anne-Laure, Aurélie, Tracy, Nicolas, Olivier, Florence, Céline, Bruno, Françoise, Maxime, Antoine, Valérie, Philippe, Mireille, Olivier, Jean-Pierre, Gabriel, Catherine, Pascal, Alain et Jean-Claude. Merci à vous tous qui avez su rendre ces années très agréables par votre bonne humeur. Je citerai également d'autres personnes du bâtiment qui ont fait que ces années ont pu se dérouler dans de si bonnes conditions : Emilie, Karine, Dominique, Margot, Annie, Pascal, Sylvia, Patrick, Antoine, Christophe, Éric et Sidy. Merci également à toutes les autres personnes des différents laboratoires.

Une pensée amicale à tous les jeunes stagiaires, alternants et doctorant que j'ai pu rencontrer. Avec une mention spéciale à Laurène (tu as eu ensuite une erreur de parcours en passant par le service technique mais tu es revenu dans le droit chemin de la chimie), Manon (tu as maintenant un poste de titulaire et je t'en félicite), Marine (bon courage pour ton master et je suis sûr que tu vas craquer pour une thèse), Yannis et Nicolas (bon courage pour votre thèse, tout vas bien se passer), J-C (j'espère que tu vas arriver plus tôt pendant ta thèse), Carole (et enfin Julien (merci pour tes chansons au STF et j'espère vraiment que tu feras une thèse, ce fut un plaisir d'échanger avec toi).

Un merci particulier à toutes les personnes présentent à la pause thé (vous vous reconnaitrez sans problème). Merci à vous tous pour vos anecdotes. C'est vraiment un plaisir d'avoir pu

partager ce moment quotidien avec vous. Anne-Laure (considérée comme plus qu'une connaissance professionnelle après 3 ans), merci pour l'odeur de verveine dans le bureau.

Merci à mes compagnons consultants Altran avec qui j'ai pu travailler et partager d'excellents moments. Alexandre pour sa bonne humeur, ses jeux de mots, toutes les blagues que nous avons pu faire, et les soirées FIFA-Bières-Pizza (et les olives parce qu'on n'y pense pas assez). Claire, pour ta bonne humeur quotidienne, ta gentillesse et surtout ta patience... désolé pour tous les fonds d'écran qu'on a pu t'infliger.

Un merci à mes plus proches amis : Laurie, Noémie, Jean-Charles et Tommy.

Je termine cette délicate étape que sont les remerciements par citer les membres de ma famille :

Merci à Sarah qui a partagé mon quotidien durant la fin de ma thèse et qui m'a supporté durant la 'très' stressante période qu'est la rédaction du manuscrit et la préparation de la soutenance. Tu as su m'épauler et me calmer. J'espère que je saurais faire de même quand ton tour sera venu.

Merci à mon parrain, ma marraine, mes oncles et tantes qui ont fait de la route depuis ma lorraine natale pour venir me soutenir le jour de ma soutenance. J'adresse toute ma reconnaissance à mes parents sans qui je n'aurais pas pu réaliser mes études et en être là aujourd'hui. Vous m'avez soutenu et supporté durant ces trois ans. Merci pour la fierté dans vos yeux au moment où je devenais (enfin) docteur.

Enfin merci à ma belle-sœur et mon frère qui m'ont toujours soutenu dans mes décisions et qui ont été là pour moi. Merci aux enfants avec, pour commencer, les petits : Quentin et Clara (qui ont été irréprochables au moment de la soutenance malgré leur très jeune âge), et le plus grand : Etienne.

Pour conclure, j'ajouterai une phrase pour mon grand frère qui m'a souvent servi d'exemple depuis mon plus jeune âge ; « *Si aujourd'hui je ne suis pas infirmier c'est à cause de toi mais si je suis docteur c'est en partie grâce à toi* ».

Résumé

Le Traité d'Interdiction Complete des Essais nucléaires (TICE) met en œuvre des moyens de détection d'essais nucléaires au sein d'un système de surveillance international (SSI). Le Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) a développé, dès le milieu des années 90, le système SPALAX (Système de Prélèvement d'Air en Ligne avec l'Analyse des radioXénons). L'analyse du xénon, y compris les isotopes radioactifs issus de la réaction de fission lors de l'explosion, requiert le développement de procédés très performants pour la concentration de celui-ci. Dans ces travaux de thèse, les phénomènes d'adsorption et de diffusion du xénon sont étudiés dans une zéolithe ZSM-5 échangée à l'argent. Le couplage « expérience/simulation Monte-Carlo » est mis à profit pour déterminer les données thermodynamiques essentielles sur l'adsorption des gaz rares et pour caractériser les sites d'adsorption. La présence d'un site fort d'adsorption, identifié comme étant des nanoparticules d'argent et intervenant à faible concentration de gaz rares (notamment pour le xénon et le radon) dans certaines zéolithes échangées à l'argent, permet d'atteindre des performances d'adsorption et de sélectivité à ce jour inégalées. Ces résultats permettent d'envisager leur utilisation pour de nombreuses applications cruciales dans le domaine de la capture et de la séparation des gaz rares : production industrielle de gaz rares, retraitement des gaz issus du combustible irradié, dépollution de l'air en radon.

Mots clés : adsorption, gaz rares, nanoparticules d'argent, zéolithes, modélisation.

Summary

The Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty (CTBT) implements means for detecting nuclear tests in an International Monitoring System (IMS). The Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives (CEA) has developed in the mid-90s, the SPALAX system (Système de Prélèvement d'Air en Ligne avec l'Analyse des radioXénons). Xenon analysis, including radioactive isotopes from the fission reaction during the explosion, requires the development of highly efficient process for xenon concentration. In this work, the adsorption and diffusion phenomena of noble gases are studied in silver exchanged ZSM-5 zeolite. The "experience / Monte Carlo simulation" coupling is used to determine the essential thermodynamic data on the adsorption of noble gases and to characterize the adsorption sites. The presence of a strong adsorption site, identified as silver nanoparticles and intervening at low concentration of noble gases (including xenon and radon) in some silver exchanged zeolites, achieves adsorption and selectivity performance to date unrivaled. These results allow considering their use in many critical applications in the field of capture and separation of rare gases: rare gas industrial production, reprocessing of spent fuel from gas, radon in air pollution control.

Key words: adsorption, noble gases, silver nanoparticles, zeolites, simulation.

UNIVERSITE CLAUDE BERNARD - LYON 1

Président de l'Université

M. François-Noël GILLY

Vice-président du Conseil d'Administration

M. le Professeur Hamda BEN HADID

Vice-président du Conseil des Etudes et de la Vie Universitaire

M. le Professeur Philippe LALLE

Vice-président du Conseil Scientifique

M. le Professeur Germain GILLET

Directeur Général des Services

M. Alain HELLEU

COMPOSANTES SANTE

Faculté de Médecine Lyon Est – Claude Bernard

Directeur : M. le Professeur J. ETIENNE

Faculté de Médecine et de Maïeutique Lyon Sud – Charles Mérieux

Directeur : Mme la Professeure C. BURILLON

Faculté d'Odontologie

Directeur : M. le Professeur D. BOURGEOIS

Institut des Sciences Pharmaceutiques et Biologiques

Directeur : Mme la Professeure C. VINCIGUERRA

Institut des Sciences et Techniques de la Réadaptation

Directeur : M. le Professeur Y. MATILLON

Département de formation et Centre de Recherche en Biologie Humaine

Directeur : Mme. la Professeure A-M. SCHOTT

COMPOSANTES ET DEPARTEMENTS DE SCIENCES ET TECHNOLOGIE

Faculté des Sciences et Technologies

Directeur : M. F. DE MARCHI

Département Biologie

Directeur : M. le Professeur F. FLEURY

Département Chimie Biochimie

Directeur : Mme Caroline FELIX

Département GEP

Directeur : M. Hassan HAMMOURI

Département Informatique

Directeur : M. le Professeur S. AKKOUCHE

Département Mathématiques

Directeur : M. le Professeur Georges TOMANOV

Département Mécanique

Directeur : M. le Professeur H. BEN HADID

Département Physique

Directeur : M. Jean-Claude PLENET

UFR Sciences et Techniques des Activités Physiques et Sportives

Directeur : M. Y. VANPOULLE

Observatoire des Sciences de l'Univers de Lyon

Directeur : M. B. GUIDERDONI

Polytech Lyon

Directeur : M. P. FOURNIER

Ecole Supérieure de Chimie Physique Electronique

Directeur : M. G. PIGNAULT

Institut Universitaire de Technologie de Lyon 1

Directeur : M. le Professeur C. VITON

Ecole Supérieure du Professorat et de l'Education

Directeur : M. le Professeur A. MOUGNIOTTE

Institut de Science Financière et d'Assurances

Directeur : M. N. LEBOISNE

Sommaire

Sommaire.....	<i>i</i>
Liste des figures.....	<i>v</i>
Liste des tableaux.....	<i>xv</i>
Glossaire et abréviations.....	<i>xvi</i>
Introduction.....	- 1 -
Références bibliographiques	- 6 -
I. Contexte de l'étude	- 9 -
I.1. Introduction.....	- 9 -
I.2. Les essais nucléaires et leur limitation.....	- 11 -
I.2.1. Les essais nucléaires dans le monde	- 11 -
I.2.2. Les traités pour la limitation de la prolifération et des essais nucléaires	- 13 -
I.2.3. Les derniers essais en date	- 16 -
I.3. Le système de surveillance international	- 16 -
I.3.1. Détection des ondes liées à un essai.....	- 17 -
I.3.2. Détection des radionucléides.....	- 19 -
I.3.2.1. Détection des aérosols.....	- 19 -
I.3.2.2. Détection des gaz rares (xénon)	- 21 -
I.3.2.3. Les systèmes de détection des gaz rares.....	- 24 -
I.4. L'adsorption pour le traitement des gaz rares	- 30 -
I.4.1. Généralités sur l'adsorption	- 30 -
I.4.2. Les isothermes d'adsorption	- 30 -
I.4.3. Les chaleurs d'adsorption	- 32 -
I.4.3.1. Les différents types d'interactions	- 33 -
I.4.4. Matériaux adsorbants : Généralités et capture du xénon.....	- 35 -
I.4.4.1. Les matériaux poreux classiques.....	- 35 -
I.4.4.2. La zéolithe MFI.....	- 39 -
I.4.4.3. Adsorption des gaz rares dans des microporeux	- 41 -

I.5. Intérêt de la simulation numérique pour modéliser l'adsorption	- 43 -
I.6. Conclusions	- 44 -
Références bibliographiques	- 46 -
II. Outils nécessaires à la réalisation des études.....	- 59 -
II.1. Techniques Expérimentales.....	- 59 -
II.1.1. Echange cationique de la zéolithe	- 59 -
II.1.2. Analyseur de sorption volumétrique	- 60 -
II.1.2.1. Les isothermes d'adsorption.....	- 60 -
II.1.2.2. Les chaleurs isostériques d'adsorption.....	- 62 -
II.1.3. Caractérisations des matériaux	- 63 -
II.1.3.1. ICP-OES.....	- 63 -
II.1.3.2. Microscopie Electronique	- 63 -
II.1.3.3. Diffraction des Rayons X sur poudres	- 65 -
II.1.3.4. Spectrométrie d'absorption des rayons X	- 65 -
II.1.4. Etude de la sélectivité et des performances en procédé	- 67 -
II.1.4.1. Courbe de perçage.....	- 67 -
II.1.4.2. Alphaguard™	- 68 -
II.1.4.3. Spectrométrie de Masse	- 69 -
II.2. Méthode de Simulation	- 70 -
II.2.1. Etude de l'adsorption par simulation Monte-Carlo	- 71 -
II.2.1.1. Description des boîtes de simulation.....	- 71 -
II.2.1.2. Simulation dans l'ensemble grand canonique	- 74 -
II.2.1.3. Potentiels d'interactions	- 77 -
II.2.1. Etude de la diffusion des gaz par dynamique moléculaire	- 79 -
II.2.1.1. Principe de la dynamique moléculaire	- 80 -
II.2.1.2. Définitions des conditions et des paramètres	- 83 -
II.2.1.3. Détermination des coefficients d'auto-diffusion.....	- 89 -
II.2.2. Etude de la sélectivité.....	- 91 -
II.2.2.1. Théorie des Solutions Idéales Adsorbées.....	- 91 -
Références bibliographiques	- 96 -
III. Travaux antérieurs du laboratoire pour la capture du xénon dans des zéolithes dopées à l'argent.....	- 101 -
III.1. Sélection d'une zéolithe et influence du dopage à l'argent.....	- 101 -

III.1.1. Le choix des zéolithes	- 101 -
III.1.2. Effet bénéfique de l'argent	- 102 -
III.1.3. Paramètres influençant les capacités d'adsorption	- 104 -
III.1.3.1. Effet du taux de dopage	- 104 -
III.1.3.2. Composition chimique (rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)	- 105 -
III.1.3.3. Effet de la structure	- 105 -
III.2. Conclusions	- 106 -
IV. Adsorption des gaz rares dans des zéolithes échangées à l'argent – Rôle des nanoparticules de métaux supportées.....	- 109 -
IV.1. Introduction	- 109 -
IV.2. Identification des sites d'adsorption du xénon à l'échelle moléculaire dans la zéolithe échangée à l'argent Ag@ZSM-5	- 112 -
IV.2.1. Adsorption du xénon dans Ag@ZSM-5.....	- 112 -
IV.2.2. Caractérisations structurales de la zéolithe échangée Ag@ZSM-5.....	- 116 -
IV.2.2.1. Mesure du taux d'échange par ICP-OES	- 116 -
IV.2.2.2. Microscopie Electronique à Transmission	- 116 -
IV.2.2.3. Diffraction des Rayons X.....	- 119 -
IV.2.2.4. Absorption des Rayons X.....	- 120 -
IV.2.3. Développement d'un modèle prédictif d'isotherme d'adsorption par simulation moléculaire	- 122 -
IV.2.3.1. Système isolé.....	- 122 -
IV.2.3.2. Modèle de combinaison linéaire pour l'adsorption sur système composite (zéolithe + nanoparticules métalliques).....	- 125 -
IV.2.4. Rôle de la distribution de tailles des nanoparticules d'argent	- 133 -
IV.2.4.1. Influence de la température de calcination.....	- 133 -
IV.2.4.2. Surface totale développée par les nanoparticules.....	- 135 -
IV.2.5. Adsorption du xénon dans Ag@ETS-10	- 137 -
IV.2.5.1. Isothermes d'adsorption du xénon	- 138 -
IV.2.5.2. Chaleurs Isostériques d'adsorption du xénon.....	- 139 -
IV.3. Conclusion.....	- 140 -
Références bibliographique	- 142 -
V. Sélectivité et séparation des gaz rares sur Ag@ZSM-5.....	- 147 -
V.1. Introduction	- 147 -

V.2. Validation de la théorie IAST pour la mise au point d'un procédé gaz rares	- 150 -
V.2.1. Validation sur la base de la simulation	- 150 -
V.2.2. Validation expérimentale	- 151 -
V.3. Compétition entre le xénon et l'azote	- 153 -
V.3.1. Isotherme de co-adsorption simulée par la théorie IAST	- 154 -
V.4. Sélectivité Xe/Kr.....	- 156 -
V.5. Sélectivité des gaz rares à basse concentration et applications	- 159 -
V.5.1. Retraitement en installation nucléaire civile : Xe < 500 ppm	- 159 -
V.5.2. Procédé pour la surveillance environnementale : Xe < 10 ppm.....	- 163 -
V.5.2.1. Adsorption du xénon et sélectivité Xe/Kr	- 163 -
V.5.2.2. Séparation Xe/Rn dans le procédé SPALAX.....	- 166 -
V.5.3. Procédé pour la purification de l'air (Radon).....	- 172 -
V.6. Régénération du matériau et reproductibilité des performances	- 177 -
V.7. Stabilité de l'adsorbant.....	- 178 -
V.8. Conclusions	- 181 -
Références bibliographique	- 183 -
VI. Diffusion des gaz rares dans la zéolithe Ag@ZSM-5	- 189 -
VI.1. Introduction.....	- 189 -
VI.2. Dynamique Moléculaire dans les systèmes modèles	- 190 -
VI.2.1. Validation de la méthode	- 190 -
VI.2.2. Mesure des coefficients d'auto-diffusion.....	- 192 -
VI.3. Conclusions et Perspectives.....	- 194 -
Référence bibliographiques	- 196 -
Conclusions générales et perspectives.....	- 199 -
Publications Scientifiques.....	- 203 -
Annexes.....	A

Liste des figures

Figure I-1 (gauche) Laboratoire secret de Los Alamos dans le désert du Nouveau-Mexique (Etats-unis) où a notamment été fabriquée la première bombe atomique. (droite) Champignon atomique 9 secondes après l'explosion de la première bombe nucléaire <i>Gadget</i>	- 9 -
Figure I-2 Nombre d'essais nucléaires entre 1945 et 2013 effectués par les puissances mondiales ayant acquis l'arme atomique. (Vers le haut) Les essais atmosphériques. (Vers le bas) Les essais souterrains. Le schéma fait apparaître le traité d'interdiction partiel des essais entré en vigueur en 1963 (PTBT), le traité d'interdiction complète des essais nucléaires (TICE) ouvert à la signature depuis 1996 et les pays (Inde, Pakistan et Corée du nord) ayant réalisé des essais après cette date. (graphique extrait du site de l'OTICE)	- 12 -
Figure I-3 Description du fonctionnement du TICE avec les différentes stations de mesures faisant partie du SSI qui communiquent en temps réel avec le centre international de données situé à Vienne. Celui-ci transmet ensuite les données aux autorités des différents pays. D'après [22].....	- 17 -
Figure I-4 Dispersion de xénon-133 à l'échelle du globe pour deux dates différentes suite à l'accident nucléaire de Fukushima Dai-Ichi qui s'est produit le 11 mars 2011. La concentration de xénon est mesurée par les stations radionucléides identifiées sur la carte. D'après [33]	- 20 -
Figure I-5 Distribution du rendement de fission des éléments produits par la réaction de fission de l'uranium ou du plutonium. Le xénon fait partie des éléments de fission produits en majorité. D'après [36]	- 21 -
Figure I-6 Distinction et détection d'une activité nucléaire suspecte à partir des rapports isotopiques. D'après [22]	- 23 -
Figure I-7 Principe de fonctionnement du système Russe ARIX composé de trois étapes principales. (de droite à gauche) (1) L'échantillonnage du xénon. (2) L'étape de préparation de l'échantillon avec concentration et purification du xénon. (3) L'étape de détection des radio-isotopes de xénon en coïncidence β/γ . D'après [46]	- 25 -

- Figure I-8** | Principe de fonctionnement du procédé SPALAX constitué de quatre étapes. (1) L'échantillonnage du xénon au travers de membranes génératrices d'azote permettant de fournir de l'azote avec un pré-enrichissement de xénon. (2) L'étape de purification, permettant de séparer le xénon et le radon sur des colonnes de charbons actifs. (3) L'étape de concentration permettant de concentrer au maximum le xénon. (4) L'étape de détection des radio-isotopes de xénon par spectrométrie γ . D'après [49] - 27 -
- Figure I-9** | Principe de fonctionnement des colonnes d'adsorbant pour la purification et la concentration du xénon. (1) le xénon est adsorbé, avec le radon, sur le charbon actif. (2) la 1^{ère} colonne est chauffée afin d'éluer le xénon dans les deux suivantes. (3) Puis la 2^{ème} colonne est chauffée afin d'éluer le xénon dans la dernière. Enfin, le gaz piégé dans la troisième colonne est élué vers la suite du procédé. Ces différentes étapes de chauffage successif permettent de faire la séparation Xe/Rn. - 28 -
- Figure I-10** | Représentation d'une isotherme d'adsorption de type I, caractéristique de l'adsorption dans des matériaux microporeux de type zéolithe. L'isotherme de type I représente une adsorption monocouche dans le matériau. Les systèmes modélisés représentent l'évolution du remplissage de la monocouche puis de la multicouche lors de l'augmentation de la pression. - 32 -
- Figure I-11** | Assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 formant le réseau de zéolithe. D'après [82] - 38 -
- Figure I-12** | Motifs de base et assemblages constituant la structure 3D d'une zéolithe MFI. - 40 -
- Figure II-1** | Photographies des différentes étapes de préparation de la zéolithe échangée à l'argent. (De gauche à droite) Le réacteur de 5L thermostaté permettant de préparer environ 500g de zéolithe dopée à l'argent. Le système de filtration sur fiole à vide. La pastilleuse et la tamiseuse permettant de mettre en forme la zéolithe après séchage au four à 90°C. Puis, l'étape finale de calcination sous flux d'azote 6.0 à 400°C permettant d'obtenir la zéolithe Ag@ZSM-5 prête à l'emploi. - 59 -
- Figure II-2** | Photographie de l'analyseur de sorption volumétrique BelsorpMax et du système de prétraitement d'échantillon BelPrep. (2) Le BelsorpMax permet de réaliser les isothermes d'adsorption. (8) Le BelPrep permet de réaliser un prétraitement des échantillons permettant d'éliminer la plus grande partie du gaz adsorbé dans le matériau. - 61 -

Figure II-3 Photographie du microscope électronique à balayage, de marque FEI QUANTA 3D, utilisé au CEA pour caractériser la présence de particules en surface du matériau.....	- 64 -
Figure II-4 Photographie du diffractomètre à focalisation Bragg-Brentano PANALYTICAL X'Pert PRO utilisée au CEA/Le Ripault pour la caractérisation des phases cristallines d'argent.	- 65 -
Figure II-5 Photographie de la fin de la ligne d'analyse MARS du synchrotron SOLEIL. (A droite) L'arrivée du faisceau de rayon X incident. (Au centre) La pastille d'échantillon de zéolithe traversée par le faisceau incident. (A gauche) Le système de détection d'énergie des rayons X qui traversent l'échantillon.....	- 66 -
Figure II-6 Photographie du banc de perçage mis en place au laboratoire.....	- 68 -
Figure II-7 Photographie de la chambre d'ionisation AlphaGUARD™ permettant la mesure de l'activité en radon dans le gaz.	- 69 -
Figure II-8 Photographie du spectromètre de masse PrimaPro – ThermoScientific paramétré pour la mesure de gaz rares à faibles concentrations (<i>i.e.</i> Xe dans l'air).....	- 70 -
Figure II-9 Représentation des différents systèmes utilisés pour modéliser l'adsorption du xénon. (à gauche) Le réseau cristallin de la zéolithe Ag@ZSM-5 avec un rapport Si/Al = 12. (au centre) Modèle structural d'une nanoparticule d'argent. (à droite) Un système composite composé d'un réseau de zéolithe ZSM-5 couplant une phase Ag@ZSM-5 et H@ZSM-5 avec une nanoparticule d'argent en surface.	- 72 -
Figure II-10 Principe des conditions périodiques aux limites – La boîte de simulation est répliquée une infinité de fois par translation dans les 3 directions de l'espace.....	- 73 -
Figure II-11 Représentation schématique du fonctionnement de la modélisation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand canonique. Un réservoir de molécules de gaz, en équilibre avec le système, permet de fixer la température et le potentiel chimique du milieu.	- 75 -
Figure II-12 Principe de fonctionnement de la modélisation Monte-Carlo – Schéma de Métropolis.....	- 75 -
Figure II-13 Isothermes d'adsorption du xénon dans la silicalite-1 à 195K avec (▲) ¹⁸ et sans (▲) le terme de polarisabilité introduit dans la simulation.	- 78 -

- Figure II-14** | Représentation, selon un plan (x,y) des conditions périodiques aux limites d'une boîte de simulation de dynamique moléculaire. Les conditions s'appliquent dans les trois directions de l'espace x, y, z . La boîte centrale (\square) est dupliquée en boîte image (\square). Si un atome sort de la boîte centrale, celui-ci est automatiquement remplacé par son image..... - 85 -
- Figure II-15** | Représentation des systèmes modèles utilisés pour les simulations de dynamiques moléculaires. Les systèmes « unitaires », encadrés en bleu, ont été dupliqué x fois afin d'augmenter la taille des systèmes et d'avoir une meilleur statistique pour les simulations. (A gauche) réseau poreux de la zéolithe ZSM-5, sous forme argent ou hydrogène. (A droite) les nanoparticules d'argent d'une dimension de 3 nm. - 87 -
- Figure II-16** | Principe de résolution de la théorie IAST pour déterminer les pressions partielles P_i^0 des composés en phases gaz purs équivalentes aux pressions d'étalement π_i dans la phase adsorbée. Ces valeurs sont déterminées pour résoudre la théorie IAST et déterminer les quantités de gaz adsorbées. - 93 -
- Figure III-1** | Isothermes expérimentales du xénon à 303 K dans la zéolithe Na-ZSM-5 (\triangle), Ag@ZSM-5 (\blacktriangle), NaX (\triangle), AgX (\blacktriangle) et du charbon actif Merck (\diamond) actuellement en place sur le procédé SPALAX. Les isothermes en échelle logarithmique permettent de visualiser les capacités d'adsorption aux basses pressions partielles de xénon (10^{-4} à 10^{-2} kPa, équivalent à des concentrations de xénon de 1 à 100 ppm. Domaine d'intérêt pour les applications SPALAX). - 103 -
- Figure III-2** | Isothermes d'adsorption du xénon à 303 K dans la zéolithe ZSM-5 de type MFI (nom commercial : PZ-2/25, rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) (gauche) et dans la zéolithe PZ-2/40 (rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) (droite) partiellement (\bullet) et totalement (\blacktriangle) échangée à l'argent. - 104 -
- Figure IV-1** | Isothermes expérimentales du xénon à 298 K dans la zéolithe Na-ZSM-5 (\square) et Ag@ZSM-5 (∇). Isotherme en échelle logarithmique – mise en évidence de la présence de deux sites d'adsorption. (Insert) Isotherme en échelle linéaire – adsorption dans les hautes pressions..... - 113 -
- Figure IV-2** | Chaleurs isostériques d'adsorption du xénon dans la zéolithe Na-ZSM-5 (\square), Ag@ZSM-5 (∇) et dans un charbon actif (\circ) estimées à partir du logiciel de traitement du BelsorpMax (méthode de Clausius-Clapeyron)..... - 114 -

- Figure IV-3** | (gauche) Images MET de la zéolithe Ag@ZSM-5 mettant en évidence la présence de nanoparticules – (insert) Image haute résolution permettant de voir la présence de particules nanométriques. (droite) Distribution de taille de nanoparticules estimée par traitement des images MET avec un ajustement Gaussien (ligne). - 117 -
- Figure IV-4** | Mécanisme de formation de clusters/nanoparticules d'argent dans le réseau d'une zéolithe avec modification de structure proposé par Sasaki et *al.* D'après [23]. - 118 -
- Figure IV-5** | Diffractogramme DRX de Na@ZSM-5 (noir) et Ag@ZSM-5 (rouge) avec en insert un zoom sur le domaine $2\theta = [36:40]$ pour visualiser le pic caractéristique de la phase argent CFC Ag(111). - 119 -
- Figure IV-6** | (gauche) Spectre EXAFS de Ag@ZSM-5 à la raie K de l'argent. (droite) Spectre obtenu après Transformée de Fourier Inverse. Ligne = expérience, cercle = ajustement. - 120 -
- Figure IV-7** | (gauche) Isotherme expérimentale (Δ) et simulée (\square) de l'adsorption du xénon à 298 K dans Ag(I)@ZSM5. En insert sont représentées les chaleurs d'adsorption calculées en fonction du remplissage. (droite) Isotherme d'adsorption simulée du xénon à la surface de nanoparticules d'argent de 1nm (\circ), 2nm (Δ), 3nm (∇) et 4nm (\square). - 123 -
- Figure IV-8** | Image de synthèse extraite de la modélisation de l'adsorption du xénon à la surface des nanoparticules d'argent – Recouvrement des particules en fonction de la pression et évolution de la chaleur d'adsorption. - 124 -
- Figure IV-9** | Isothermes d'adsorption du xénon simulées à 298°K dans Ag(I)@ZSM-5 (\square) et H@ZSM-5 (Δ) servant de base de données pour l'ajustement de l'isotherme expérimentale. La quantité de xénon adsorbée est tracée en nombre d'atome de xénon adsorbée par boîte de simulation. - 126 -
- Figure IV-10** | Isotherme d'adsorption du xénon simulée par GCMC (Δ) dans le système représenté en insert et estimée par la relation linéaire (—). - 128 -
- Figure IV-11** | Isothermes d'adsorption du xénon à 303 K dans Ag@ZSM-5 : expérimentale (\square) et ajustée par la relation Eq. IV-1 (—). - 129 -
- Figure IV-12** | (haut) Isotherme expérimentale (Δ) et simulé (—) de l'adsorption du krypton dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K. (Bas) Isotherme expérimentale (\circ) et

simulée (—) de l'adsorption de l'azote dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K. En insert, la représentation des isothermes respectives en échelle log-log. - 132 -

Figure IV-13 | Images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de la zéolithe Ag@ZSM-5. (Gauche) Echantillon calciné à 400°C. (Centre) Echantillon calciné à 600°C. (droite) Echantillon calciné à 800°C. Mise en évidence de l'agrégation des particules sous l'effet de la température. L'échelle (en bas à droite de chaque image) est de 5 µm. - 134 -

Figure IV-14 | Isothermes d'adsorption expérimentales du xénon à 298 K dans la zéolithe Na-ZSM-5 (□), Ag@ZSM-5 calcinée à 400°C (▽), 600°C (○) et 800°C (△). Mise en évidence de l'effet de la température sur les capacités d'adsorption aux basses pressions et donc sur le site fort (AgNPs). - 135 -

Figure IV-15 | Isothermes d'adsorption simulées du xénon à la surface des nanoparticules d'argent de 1 nm (○), 2 nm (△), 3 nm (▽) et 4nm (□). Les isothermes sont estimées en mol de xénon par unité de surface. - 136 -

Figure IV-16 | Isothermes expérimentales du xénon dans la zéolithe Ag@ZSM-5 (▽) à 298 K et dans Ag@ETS-10 à 298K (△) et 373K (□). - 138 -

Figure IV-17 | Image MET du matériau Ag@ETS-10 extraite de la publication de Kuznicki et al.⁶ - 139 -

Figure IV-18 | Chaleurs isostériques d'adsorption du xénon (□) dans le titanosilicate Ag@ETS-10 estimées à partir du logiciel de traitement du BelsorpMax (méthode de Clausius-Clapeyron). - 140 -

Figure V-1 | Isotherme d'adsorption du xénon (gauche – rouge) et du krypton (droite – vert) à 298 K pour un mélange Xe/Kr de composition 50/50. Comparaison des isothermes de mélanges obtenues par simulation GCMC (symboles) et estimées par la théorie IAST (ligne) pour les systèmes Ag(I)@ZSM-5 (△), H@ZSM-5 (▽) et AgNPs (□). - 151 -

Figure V-2 | Mise en évidence de l'effet néfaste de co-adsorption de l'azote avec le xénon. Courbes de percées du xénon au travers d'une colonne de zéolithe Ag@ZSM-5 réalisées à partir de mélanges étalon Xe/N₂ (▲) et Xe/He (▲) contenant chacun 5 ppm de xénon. Dans le cas de l'azote, le perçage est réalisé sur un lit d'adsorbant de 0,55g. Pour le mélange à l'hélium, un lit d'adsorbant de 0,089 g a été utilisé. - 152 -

- Figure V-3** | Isotherme d'adsorption expérimentale de Xe (▲), Kr (▲) et N₂ (▲) dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K. L'isotherme ☆ représente l'isotherme d'adsorption du xénon, à 298 K et 1 bar, prédite par la théorie IAST pour un mélange Xe/N₂ avec différentes concentrations de xénon (de 0.1 ppm à 10%). - 154 -
- Figure V-4** | Isotherme d'adsorption expérimentale de Xe dans la zéolithe Ag@ZSM-5 (▲) et le charbon actif (▲) à 298 K. L'isotherme ☆ représente l'isotherme d'adsorption du xénon à 298 K pour un mélange Xe/N₂ avec différentes concentrations de xénon (0.1 ppm à 10%) prédite par la théorie IAST (pour chaque composition, la pression totale est de 1 bar). - 156 -
- Figure V-5** | Sélectivité $S_{Xe/Kr}$ pour un mélange Xe/Kr (environ 20%/80%) pour la zéolithe Ag@ZSM-5 (*cette thèse) et pour différents matériaux reportés dans la littérature. Le mélange est considéré à une pression totale de 1 bar et une température de 273 K à 303 K en fonction de l'étude. En jaune, les données expérimentales mesurées à partir des courbes de percée, et en bleu les données estimées par la théorie IAST. - 157 -
- Figure V-6** | Courbe de percée d'un mélange Xe (—), CO₂ (—), Kr (—), O₂ (—), et Ar (—) dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K afin de simuler la rétention des gaz rares émis lors de la dissolution du combustible nucléaire. Le mélange est de l'air standard contenant 520 ppm de Xe et 60 ppm de Kr. Pour les mesures, 0,19 g de zéolithe sont introduits dans une colonne avec un diamètre en 1/4". La pression du système est de 1 bar et le débit de gaz est régulé à 80 cm³.min⁻¹. - 161 -
- Figure V-7** | Courbes de perçage du xenon (▲) et du krypton (▲) à 298 K dans la zéolithe Ag@ZSM-5 pour un mélange ternaire Xe/N₂/Kr dans des conditions proches de celle du procédé de détection des isotopes de xénon, SPALAX. Le gaz est passé à un débit de 5000 cm³/min dans une colonne de diamètre 1/2' et de longueur 20 cm contenant 12 g de zéolithe (avec une granulométrie de 300 – 500 µm). - 164 -
- Figure V-8** | Courbes de perçage du xénon (▲) et du krypton (▲) à 298 K dans le charbon actif actuellement en place dans le procédé SPALAX. L'étude a été réalisée avec un mélange ternaire Xe/N₂/Kr dans des conditions proches de celle du procédé SPALAX. Le gaz passe à un débit de 5000 cm³/min dans une colonne contenant 400 g de charbon actif (avec une granulométrie de 300 – 500 µm). - 165 -

Figure V-9 Isothermes d'adsorption simulées des gaz rares Kr (▲), Xe (▲) et Rn (▲) dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K.....	- 168 -
Figure V-10 Principe de fonctionnement des fours C1 et C2 du SPALAX pour la séparation Xe/Rn sur la base de la diffusion en température des gaz rares (procédé TSA – Thermal Swing Adsorption).	- 170 -
Figure V-11 Courbes d'élutions du xénon et du radon piégés dans la colonne de zéolithe Ag@ZSM-5. Les mesures de concentration de radon sont effectuées avec des fioles scintillantes (trait en pointillés : fin de la fenêtre de prélèvement ; surface grisée : purge de la colonne à un débit plus élevé).	- 171 -
Figure V-12 Courbes de perçage du krypton (—), xénon (—) et radon (—) atmosphérique dans une colonne de zéolithe Ag@ZSM-5. La concentration de krypton et de xénon en sortie de colonne a été mesurée par spectrométrie de masse, tandis que la concentration de radon a été suivie avec une chambre d'ionisation. La concentration des gaz rares en sortie de colonne C est normalisée par rapport à la concentration d'entrée C_0 . Un flux de d'air de 150 Nl.h^{-1} est passé à travers d'une colonne $\frac{1}{4}$ ' contenant 2 g de zéolithe Ag@ZSM-5 (granulométrie 300 - 500 μm).	- 173 -
Figure V-13 Schéma de l'adsorption du radon et de ses descendants à la surface des adsorbants. Les descendants du radon vont se fixer sur la surface accessible du matériau adsorbant, bloquant ainsi des sites d'adsorption du radon ou autres gaz adsorbables. D'après une présentation de J. Busto []	- 174 -
Figure V-14 Courbe de perçage du radon atmosphérique. La concentration de radon a été suivie en entrée de colonne (▲, i. e. radon dans l'atmosphère) et en sortie (▲) afin de mettre en évidence l'efficacité de la colonne de zéolithe Ag@ZSM-5 pour la capture du radon.	- 175 -
Figure V-15 Etude de la régénération de la zéolithe Ag@ZSM-5. Mesure des quantités de xénon adsorbées en fonction du nombre de cycles d'adsorption/désorption.	- 177 -
Figure V-16 Mise en évidence de la dégradation des capacités d'adsorption du xénon de la zéolithe Ag@ZSM-5 lors d'un fonctionnement en conditions procédé. Chaque colonne de zéolithe a été divisée en trois fractions distinctes afin de suivre l'évolution de la dégradation. L'isotherme originale est représentée en noir et blanc (□). La référence à	

3 ppm permet de suivre la dégradation des capacités d'adsorption à la concentration de xénon dans le procédé.....	- 179 -
Figure V-17 Images MEB des fractions 1.a, 1.b, 1.c et 3.b. des colonnes de zéolithes. Mise en évidence de l'agrégation des particules dans les fractions de tête, ce qui explique la perte de capacité d'adsorption.....	- 180 -
Figure VI-1 Comparaison des coefficients d'auto-diffusion simulés par dynamique moléculaire du xénon dans une zéolithe Ag(I)@ZSM-5 (□) et H@ZSM-5(△) (cette thèse), et dans une silicalite-1 (●) d'après [4] à 298K.....	- 191 -
Figure VI-2 Coefficients d'auto-diffusion du krypton (vert), xénon (rouge) et du radon (noir) dans les trois systèmes modèles composant le matériau composite final qui sont la zéolithe H@ZSM-5 (triangle), Ag(I)@ZSM-5 (carré) et les nanoparticules d'argent AgNPs (losange) à 298K.	- 192 -

Liste des tableaux

Tableau II-1 Potentiels de Lennard-Jones (12-6).....	- 77 -
Tableau III-1 Liste des zéolithes étudiées (références, noms, types, fournisseurs) et de leurs caractéristiques (taille de pore, composition).....	- 102 -
Tableau IV-1 Pourcentage massique de différents éléments après échange cationique (mesurés par ICP-OES) et taux d'échange.	- 116 -
Tableau IV-2 Paramètres métriques ayant permis l'ajustement du spectre EXAFS de Ag@ZSM-5 à la raie K de l'argent. σ est le facteur de Debye Waller. En comparaison, certaines distances cristallographiques extraites de la littérature sont données pour Ag ₂ O, AgO et Ag métallique.	- 121 -
Tableau IV-3 Comparaison des résultats expérimentaux de caractérisation (distribution de taille, taux d'argent, etc.) avec les valeurs extraites par simulation à partir de l'Eq. IV-1.	- 130 -
Tableau V-1 Comparaison des capacités d'adsorption du Xe et du Kr, ainsi que de la sélectivité de la zéolithe Ag@ZSM-5 avec d'autres matériaux de référence reportés dans la littérature.	- 162 -
Tableau V-2 Comparaison des capacités d'adsorption du xénon et du krypton de la zéolithe Ag@ZSM-5 mesurées expérimentalement et estimées par la théorie IAST pour un mélange Xe 2,8 ppm et Kr 4 ppm dans N ₂ (1 bar). Apport de la théorie pour prédire l'effet de mélange dans le procédé.....	- 166 -

Glossaire et abréviations

- ^{131m}Xe : Xenon-131 métastable, isotope radioactif stable cinétiquement mais pas thermodynamiquement.
- AIEA : Agence Internationale de l'Energie Atomique.
- Ag@ETS-10: Adsorbant ETS-10 dopée à l'argent.
- AgNPs : Nanoparticules d'argent.
- Ag@ZSM-5 : Zéolithe commerciale ZSM-5 (type MFI) dopée avec de l'argent.
- ARIX : Analyzer of Radioactive Isotopes of Xenon.
- BEH : Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire
- CEA : Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives.
- CND : Centre National de Données.
- DAM : Direction des Applications Militaires.
- DFT : Density Functional Theory.
- ETS-10 : Engelhard Titanium Silicate-10. Matériau adsorbant de type titanosilicate apparenté à une zéolithe.
- FAU : Faujasite.
- GCMC : Grand Canonical Monte-Carlo – Simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique.
- H@ZSM-5 : Zéolithe ZSM-5 avec de l'hydrogène comme cation compensateur de charge.
- IRSN : Institut de Radioprotection et de Sureté Nucléaire.
- ISP : Inspection Sur Place. Système de vérification de l'application du TICE en cas de doute.
- IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry.
- LD : Limite de Détection.
- LTA : Linde Type A.
- MFI : Modernite Framework Inverted.
- MOF : Metal Organic Framework.
- NI/h : Débit normalisé aux conditions normales de température et de pression.
- OTICE : Organisation du TICE.
- PNET : Peaceful Nuclear Explosions Treaty.

- PTBT : Partial Nuclear Test Ban Treaty.
- SAUNA : Swedish Automatic Unit for Noble Gas Acquisition.
- SPALAX : Système de Prélèvement d’Air automatique en Ligne avec l’Analyse des radioXénons. Procédé français faisant partant du Système de Surveillance Internatianl pour la mesure des traces atmosphériques de radioisotopes de xénon dans le cadre du TICE.
- SSI : Système de Surveillance International. Ensemble des systèmes de mesure installés à la surface du globe dans le cadre du TICE.
- TICE : Traité d’Interdiction Complète des Essais Nucléaires.
- TNP : Traité sur la Non-Prolifération des armes nucléaires.
- TTBT : Threshold Test Ban Treaty.
- ZSM-5 : Zéolithe commerciale de type MFI.

Introduction

L'ère du nucléaire militaire a débuté lors de la 2nde guerre mondiale notamment dans le cadre du projet américain Manhattan qui a conduit à la réalisation de la première bombe, des premiers essais et aux tirs sur Hiroshima et Nagasaki.^{1,2} Synonyme de la fin de la seconde guerre mondiale, l'utilisation de l'arme atomique fut néanmoins un des actes inauguraux de la guerre froide entre les américains et l'URSS. Face à la supériorité de feu décisive présentée par les Etats-Unis, une véritable course à l'armement atomique a été lancée. Celle-ci s'est ensuite transformée en une démonstration de force entre les différentes puissances mondiales.³ Face à la multiplication des essais nucléaires, la pollution de l'atmosphère liée aux retombées radioactives et surtout aux risques qu'engendre la maîtrise de cette arme par certains pays, de nombreux traités ont été mis en place. A ce jour, les deux traités majeurs sont le TNP (Traité sur la Non-Prolifération des armes nucléaires) et le TICE (Traité d'Interdiction Complète des Essais Nucléaires). A eux deux, ces traités empêchent tout essai nucléaire ainsi que tout transfert de connaissance et de matière pour la maîtrise de l'arme atomique, prévenant ainsi l'acquisition de cette arme par de nouveaux pays.⁴

La mise en place de ce type de traité nécessite le déploiement de moyens de surveillance capable d'identifier le non-respect des règles.⁵ Un système de surveillance international (nommé SSI) a ainsi été développé à la surface du globe.⁶ Les technologies de mesures reposent sur la détection de formes d'ondes issues d'une explosion (notamment sismiques) et sur la détection de certains produits de fission, dont le xénon radioactif, rejetés dans l'atmosphère lors d'une explosion nucléaire. La détection du xénon est la seule capable de certifier le caractère nucléaire d'une explosion.⁷ Ainsi, le développement de procédés d'analyse capable de détecter avec précision certains isotopes d'intérêt de xénon radioactifs représente un enjeu de taille. La France, par le biais du CEA, a développé un procédé de surveillance nommé SPALAX (Système de Prélèvement d'Air automatique en Ligne avec l'Analyse des radioXénons) qui fait partie des 3 systèmes de référence mis en place par l'OTICE (Organisation du TICE) dans le SSI.⁸ La principale difficulté avec la détection du xénon est la très faible concentration de celui-ci présent dans l'atmosphère (0,087 ppm de xénon stable).

La détection, avec précision, des isotopes radioactifs de xénon par analyse direct de l'air sans traitement préalable est impossible du fait des très faibles concentrations mises en jeu. Les systèmes de surveillance doivent être capables de détecter quelques milliers d'atomes de xénon radioactif. Ainsi, les systèmes développés mettent en place des étapes de concentration et de purification du xénon dans le but de produire des échantillons concentrés en gaz rares. Pour cela, les procédés sont composés de différentes étapes d'adsorption/désorption sur matériau adsorbant. Les matériaux majoritairement utilisés dans les procédés de traitement de gaz sont les charbons actifs (actuellement en place dans le procédé SPALAX) et les zéolithes.^{8,9,10} Dans le cadre d'une campagne de développement des procédés dans le but de les rendre toujours plus performants tout en réduisant les dimensions et l'encombrement, de nombreux travaux portent sur la recherche de nouveaux adsorbants capables de retenir de fortes quantités de xénon, même à très faible concentration. Les travaux réalisés au cours de cette thèse ont porté sur la capture du xénon dans des zéolithes dopées à l'argent et plus spécifiquement dans une zéolithe ZSM-5, totalement échangée à l'argent.

Les résultats présentés dans ce manuscrit sont le fruit d'une approche mixte comprenant expérience et simulation moléculaire, qui sont aujourd'hui complémentaires dans de nombreux domaines. Pour l'étude de l'adsorption, les techniques expérimentales actuelles donnent de nombreuses informations macroscopiques. Cependant, elles ne permettent pas de sonder les phénomènes à l'échelle microscopique. Ainsi, la simulation moléculaire dans le domaine de l'adsorption a connu un réel engouement ces dernières années. Le développement extraordinaire des moyens de calculs a largement contribué à la démocratisation des techniques de simulation. Initialement réservée aux spécialistes, les développeurs ont su faire de la simulation moléculaire un outil accessible. Au cours de cette thèse, deux techniques de modélisation ont été utilisées : (1) la simulation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC) pour étudier les phénomènes d'adsorption, et (2) la dynamique moléculaire pour étudier les phénomènes de diffusion.

Dans le premier chapitre (Chapitre I), nous rappellerons le contexte général de cette étude avec un historique sur les essais nucléaires et les différents traités mis en place au cours des années. Ce chapitre permettra de définir les objectifs des études réalisées au cours de cette thèse. Il est consacré à la problématique initiale du laboratoire d'accueil et se focalisera essentiellement sur le rôle des matériaux adsorbants dans les procédés de

surveillance. Cependant, nous verrons dans les chapitres qui suivent que le développement de matériaux adsorbants pour la capture du xénon présente également un intérêt pour de nombreuses applications telles que la capture du xénon rejeté lors du retraitement du combustible nucléaire ou lors de la production d'isotopes médicaux. De plus, l'extrapolation de tels matériaux à des gaz rares tels que le radon (élément radioactif, source de cancer), présente des enjeux sanitaires pour le traitement et la dépollution de l'air dans des zones fortement enrichies en radon.

Le chapitre reposant sur le contexte de cette thèse sera suivi d'un chapitre nommé « matériels et méthode » (Chapitre II) qui répertorie toutes les techniques expérimentales utilisées durant cette thèse, les paramètres d'utilisation ainsi que les méthodes afin que les manipulations puissent être reproduites ultérieurement. Pour la simulation de l'adsorption et de la diffusion, les principes de la simulation Monte-Carlo et de la dynamique moléculaire sont présentés de manière succincte. Ensuite, les systèmes étudiés sont décrits avec précision tout comme les différents paramètres clés de la modélisation tels que les potentiels d'interactions entre atomes.

Les résultats obtenus au cours de cette thèse seront précédés d'un chapitre 'préambule' dédié aux résultats obtenus en amont et qui ont permis de sélectionner le matériau d'intérêt (Chapitre III). Cette étude, réalisée en collaboration avec l'IRCE de Lyon, repose sur l'obtention d'isothermes d'adsorption sur des zéolithes non échangées, partiellement échangées et totalement échangées à l'argent. D'après la littérature, l'échange à l'argent de certaines zéolithes permet d'augmenter considérablement les capacités d'adsorption du xénon. Dans ce chapitre, nous expliquerons pourquoi nous avons sélectionné la zéolithe Ag@ZSM-5 (zéolithe ZSM-5 de type MFI échangée à l'argent) comme candidat le plus prometteur pour la suite des études.

Ensuite, les études de recherche et développement pour la capture des gaz rares ont évolué autour de trois axes majeurs : (1) la caractérisation des sites d'adsorption à l'échelle moléculaire, (2) l'évaluation des performances du matériau dans des conditions procédé en termes de séparation des gaz rares et (3) l'étude de la diffusion des gaz rares par dynamique moléculaire. Dans le chapitre IV nous présenterons tout d'abord une étude dédiée à la caractérisation et la compréhension des phénomènes d'adsorption dans la zéolithe échangée à l'argent Ag@ZSM-5, spécifiquement développée pour l'adsorption

des gaz rares. Les mécanismes d'adsorption, à l'échelle microscopique, ne peuvent être caractérisés uniquement sur la base d'expérience. Pour ce faire, nous avons exploité la puissance des modèles de simulation moléculaire actuels. Les données macroscopiques de l'échantillon (structure, taux d'échange, etc.) ont été caractérisées expérimentalement puis introduites dans les modèles de simulation afin de représenter fidèlement le matériau. Ensuite, l'étude de l'adsorption du xénon a été réalisée par simulation Monte-Carlo (GCMC) pour identifier les différents sites d'adsorption. Les hypothèses extraites des simulations ont été validées sur la base des résultats 'macroscopiques' expérimentaux tels que les chaleurs d'adsorption ou les isothermes d'adsorption.

Dans l'optique d'une industrialisation du matériau, le chapitre V traitera d'un point crucial dans un système industriel qui est l'étude du comportement et de la stabilité du matériau en conditions procédé. Contrairement au laboratoire, le gaz présent dans un procédé n'est généralement pas pur. Des phénomènes de co-adsorption et des modifications de performance liées à la présence de polluants dans le gaz peuvent apparaître. Les faibles concentrations mises en jeu dans le procédé ne permettant pas de prédire les phénomènes de co-adsorption de manière expérimentale, nous avons utilisé une théorie développée en 1965 par Myers et Praunitz, appelée IAST (Ideal Adsorption Solution Theory). Appliquée de manière efficace aux conditions du procédé SPALAX, nous montrerons que la théorie IAST constitue aujourd'hui un réel avantage dans le processus de dimensionnement du procédé en fonction des conditions de fonctionnement. En effet, être capable de dimensionner un procédé en terme de quantité d'adsorbant en tenant compte des conditions de fonctionnement représente un réel enjeu industriel. Nous avons également mis en évidence l'exceptionnelle sélectivité du matériau vis-à-vis de l'adsorption du xénon ou d'autres gaz rares comme le radon, ouvrant ainsi de nouveaux champs d'applications à la zéolithe Ag@ZSM-5. Enfin, outre les performances du matériau, la régénérabilité et la stabilité de celui-ci sont deux aspects critiques à la mise en place ou non d'un adsorbant dans un procédé industriel. Ces deux questions seront donc traitées avec attention dans le cas de l'adsorption du xénon sur des cycles de fonctionnement en conditions de procédé.

Enfin, le dernier paramètre clé contrôlant la séparation des gaz est la cinétique (diffusion). Ce sujet sera traité de manière préliminaire dans le Chapitre VI de ce manuscrit qui se veut être un chapitre d'ouverture. L'étude des coefficients de diffusion et/ou de transport

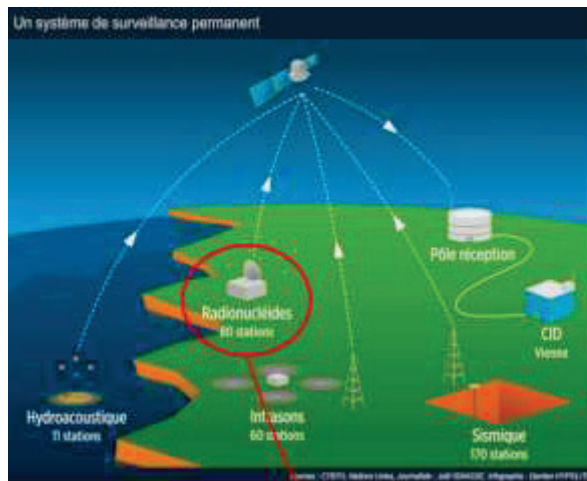
des gaz dans un matériau adsorbant donnent de nombreuses informations sur le comportement global du matériau et sur les difficultés qui pourront être rencontrées lors de la séparation. L'idéal dans l'étude des coefficients de diffusion est de pouvoir par la suite dimensionner un procédé afin d'accéder à des conditions de fonctionnement optimales en utilisant des modèles de génie chimique. Cependant, il existe différents types de coefficient de diffusion et chacun dépend de la technique utilisée et de l'échelle sur laquelle le phénomène est étudié. Dans notre cas, nous nous proposons de venir agrémenter les études liées à l'adsorption en étudiant les coefficients d'auto-diffusion des gaz rares par dynamique moléculaire (échelle microscopique). Nous montrerons que ces données permettent d'expliquer, au moins de manières qualitatives, certains phénomènes expérimentaux observés lors de l'étude de la séparation des gaz rares. Ensuite, cette pré-étude permet d'ouvrir de nouvelles voies de recherche sur la diffusion des gaz. Les enjeux actuels dans le domaine de la diffusion sont (1) de pouvoir estimer les coefficients d'auto-diffusion des gaz dans des systèmes mixtes ou composites (tels que des matériaux hiérarchisés), uniquement sur la base des coefficients propres à chaque phase et (2) de pouvoir faire le lien entre les coefficients de transports mesurés par dynamique moléculaire et macroscopiquement. Nous proposerons ainsi des modèles qu'ils seraient intéressant d'approfondir au cours du récent post-doctorat ouvert au laboratoire.

Références bibliographiques

- (1) Collin, J. M. *La bombe : L'univers opaque du nucléaire*, Editions Autrement, **2009**.
- (2) Cohen, S. *La bombe atomique: La stratégie de l'épouvante*. Gallimard, **1995**.
- (3) Nuclear Detonation Timeline "1945-1998". Video YouTube, **2010**, consultée en 2015.
- (4) *Lutte contre la prolifération nucléaire*, <http://www.diplomatie.gouv.fr/fr/politique-etrangere-de-la-france/desarmement-et-non-proliferation/la-france-et-la-non-proliferation/article/lutte-contre-la-proliferation>, **2013**.
- (5) Sullivan, J. D. The comprehensive test ban treaty, *Phys. Today* **1998**, *151*, 23.
- (6) Système de Surveillance International, *Aperçu des activités menées en 2012*, http://www.ctbto.org/fileadmin/user_upload/pdf/Annual_Report_2012/French/AR-2012-French-Chapter01.pdf, **2012**.
- (7) Carrigan, C. R.; Heinle, R. A.; Hudson, G. B.; Nitao, J. J.; Zucca, J. J. Trace gas emissions on geological faults as indicators of underground nuclear testing, *Nature* **1996**, *382*, 528-531.
- (8) Fontaine, J. P.; Pointurier, F.; Blanchard, X.; Taffary, T. Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring, *J. Envrion. Radioactiv.* **2004**, *72*, 129-135.
- (9) Dubasov, Y. V. et al. The APIKC-01 Automatic Facility for Measuring Concentrations of Radioactive Xenon Isotopes in the Atmosphere. *Instrum. Exp. Tech.* **2005**, *48*, 373-379
- (10) Ringbom, A.; Larson, T.; Axelsson, A.; Elmgren, K.; Johanson, C. SAUNA – a System for Automatic Sampling, Processing and Analysis of Radioactive Xenon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2003**, *508*, 542-553.

Chapitre I

Contexte de l'étude



Procédé SPALAX : Système de Prélèvement d'Air automatique en Ligne avec l'Analyse des radioXénons. Dispositif faisant partie des systèmes de références sélectionnés par l'OTICE pour la détection des essais nucléaires

I. Contexte de l'étude

I.1. Introduction

Le 16 juillet 1945, la première bombe atomique nommée *Gadget* explosait dans le désert du Nouveau-Mexique. Ce premier essai nucléaire, au nom de code *Trinity*, marquait une étape clé du projet *Manhattan*, mené sous la direction de Robert Oppenheimer aux Etats-Unis, notamment au laboratoire national de Los Alamos (Figure I-1).

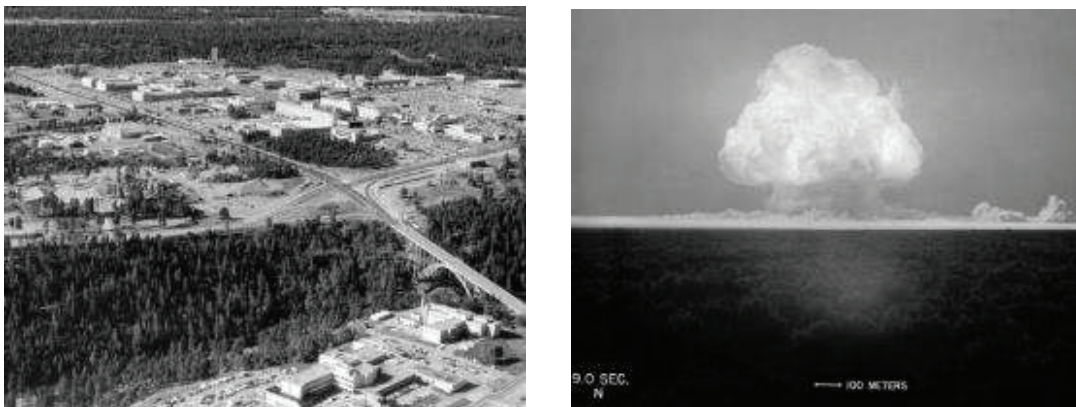


Figure I-1 | (gauche) Laboratoire secret de Los Alamos dans le désert du Nouveau-Mexique (Etats-unis) où a notamment été fabriquée la première bombe atomique.¹ (droite) Champignon atomique 9 secondes après l'explosion de la première bombe nucléaire *Gadget*.²

Quelques mois plus tard, les 6 et 9 Août 1945, des bombes à l'uranium enrichi (Little Boy) et au plutonium (Fat Man) ont été mises à feu par l'armée américaine sur Hiroshima et Nagasaki (Japon), causant la mort instantanée d'une centaine de milliers de personnes (environ 110000 personnes selon le département de l'énergie des Etats-Unis), et mettant fin à la seconde guerre mondiale.

Le développement de l'arme nucléaire a marqué un véritable tournant dans les stratégies d'armements et de défense et a considérablement influencé la géopolitique mondiale. C'est en effet la première fois que l'homme met au point une arme capable de détruire instantanément une ville voire un pays. La course à cette arme, dans laquelle se sont engagés plusieurs pays (Etats-Unis, Union Soviétique, Grande Bretagne, France, Chine)

dès les années 1940, a entraîné des moyens financiers et humains majeurs et a conduit à la réalisation de plusieurs milliers d'essais nucléaires tout au long de la seconde moitié du 20^{ème} siècle.

Jamais employée à des fins autres qu'expérimentales depuis 1945, l'arme atomique a été pensée à des fins dissuasives, les états la possédant ayant une puissance destructrice telle qu'aucun pays n'oserait les menacer. Ce principe a permis de maintenir une relative stabilité entre les grandes puissances depuis la fin de la seconde guerre mondiale. Néanmoins, devant la puissance et l'impact d'une telle arme sur l'environnement et les populations, de nombreuses voix se sont élevées dès l'origine contre l'arme nucléaire et les premières initiatives pour en limiter l'expansion ont été menées. Plusieurs traités ont vu le jour pour limiter, puis interdire les essais nucléaires et empêcher la prolifération des matières fissiles.^{3,4,5} En parallèle, les premiers dispositifs de détection des essais nucléaires ont été développés à partir de la détection de deux types de signaux : (1) les formes d'ondes qui parcourent la géosphère après une explosion de forte intensité et (2) les produits de fission et d'activation issus de la matière nucléaire. La détection de ces derniers est la seule qui puisse avérer le caractère nucléaire d'une explosion. Les produits de fission regroupent (1) les particules (ou poussières) présentes dans l'atmosphère sur lesquelles des éléments radioactifs se sont fixés (par exemple ¹⁴⁰Ba, ¹⁴⁰La, ¹⁰³Ru, ⁹⁵Sr, ⁹⁷Sr, ¹³¹I, ¹³²I, ¹³³I) et (2) les gaz rares - dont le xénon - rejetés lors de l'explosion.

En raison de leurs propriétés physico-chimiques et notamment de leur caractère « inerte », les gaz rares sont aujourd'hui quasiment les seuls qui puissent être rejetés dans l'atmosphère lors d'un essai nucléaire souterrain. L'intérêt de leur détection par le Système de Surveillance International (SSI) pour la vérification du TICE est donc de la plus haute importance. Plusieurs pays membres du TICE ont développé des systèmes capables de traiter et mesurer les gaz rares radioactifs, notamment le xénon mais également le krypton et l'argon. La faible concentration de xénon dans l'atmosphère (0,087 ppm)⁶ et ses propriétés physico-chimiques rendent son captage et sa concentration particulièrement compliqués au niveau technique. Les capacités de traitement des systèmes développés s'appuient notamment sur l'utilisation de matériaux adsorbants stables dans le temps et possédant une sélectivité importante qui permettent d'isoler et de concentrer le xénon. Parmi les matériaux classiquement cités, les charbons actifs et les zéolithes, utilisés dans les différents systèmes actuels, sont des matériaux de premier

choix pour l'adsorption du xénon. Un des enjeux pour le développement d'un système de traitement des gaz rares est d'utiliser un adsorbant couplant d'importantes capacités d'adsorption et une grande sélectivité. Afin de sélectionner les matériaux les plus performants, la simulation moléculaire apparaît aujourd'hui comme un complément indispensable aux expérimentations classiques. A partir des données physico-chimiques d'entrée, la simulation moléculaire permet de calculer rapidement des données thermodynamiques et cinétiques. En parallèle, la simulation permet également de comprendre les mécanismes qui régissent l'adsorption dans certains matériaux et donc, d'ouvrir de nouvelles pistes de développement.

I.2. Les essais nucléaires et leur limitation

Dans les années qui ont suivi la seconde guerre mondiale et le premier essai nucléaire américain, une course intensive au développement de l'arme a été lancée par les grandes puissances (les Etats-Unis, l'Union Soviétique, la France, le Royaume-Uni et la Chine). Elle a engendré la réalisation d'un nombre important d'essais nucléaires.

I.2.1. Les essais nucléaires dans le monde

Entre 1945 et 1996, plus de 2000 essais nucléaires officiels ont été répertoriés (Figure I2). Après les américains en 1945, l'Union Soviétique a été le deuxième pays à maîtriser l'arme atomique en réalisant un premier essai nucléaire le 29 août 1949 dans le désert du Kazakhstan. Il est à noter que la grande majorité des essais nucléaires ont été réalisés par les américains (1050 explosions) et l'Union Soviétique (715 explosions). Parmi les autres pays, on trouve dans l'ordre chronologique de réalisation du premier essai, le Royaume-Uni en 1952, la France en 1960, la Chine en 1964, l'Inde en 1974, le Pakistan en 1998 et la Corée du Nord en 2006. Les essais nucléaires sont destinés à vérifier le bon fonctionnement et la sûreté des armes, à tester de nouvelles formules et à approfondir les connaissances de la physique nucléaire. L'essai *Castle Bravo* réalisé en 1954 par les Etats-Unis sur l'atoll de Bikini (pacifique) a permis, par exemple, de mettre en évidence que la section efficace du ^7Li avait été mal appréciée, ce qui a créé une explosion beaucoup plus forte que prévu. Composée de 40% de lithium enrichi et d'uranium, la puissance cette bombe thermonucléaire, initialement prévue à 5 MT, a atteint une énergie de 15 MT en raison de la non-prise en compte du ^7Li dans les calculs.⁷ Les essais ont

également une fonction de "démonstration" politique de la puissance militaire du pays (force de dissuasion).

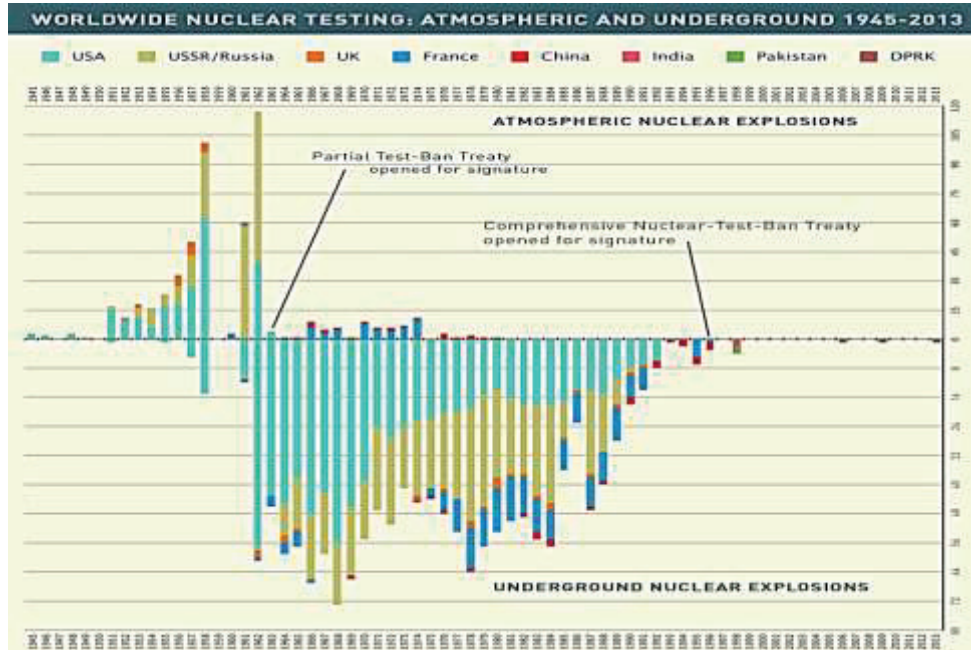


Figure I-2 | Nombre d'essais nucléaires entre 1945 et 2013 effectués par les puissances mondiales ayant acquis l'arme atomique. (Vers le haut) Les essais atmosphériques. (Vers le bas) Les essais souterrains. Le schéma fait apparaître le traité d'interdiction partiel des essais entré en vigueur en 1963 (PTBT), le traité d'interdiction complète des essais nucléaires (TICE) ouvert à la signature depuis 1996 et les pays (Inde, Pakistan et Corée du nord) ayant réalisé des essais après cette date. (graphique extrait du site de l'OTICE)⁸

Les essais nucléaires peuvent être classés en différentes catégories suivant l'endroit où ils sont réalisés : (1) les essais atmosphériques (y compris les essais au sol), (2) les essais souterrains, (3) les essais extra-atmosphériques et (4) les essais sous-marins. Au cours des années 1950 et 1960, les essais atmosphériques étaient largement majoritaires et certaines nations ont commencé à s'inquiéter des retombées radioactives et de leur impact. Malgré le choix de zones isolées, les essais atmosphériques ont engendré la dispersion d'une grande quantité de radioéléments à la surface du globe, dont 75% dans l'hémisphère nord selon l'IRSN.⁹ La matière radioactive libérée dans l'atmosphère correspond majoritairement à des éléments transuraniens (éléments chimiques de numéro atomique supérieur à celui de l'uranium). Ces éléments, dotés de périodes radioactives très longues,

sont toujours présents dans l'environnement. La quantité de plutonium provenant des essais nucléaires est estimée à 4 tonnes environ. A titre de comparaison, le plutonium provenant de retraitement du combustible ou de l'accident de Tchernobyl est respectivement estimé à 300 kg et 15 kg. Durant la période des essais nucléaires atmosphériques, les retombées radioactives sur l'hexagone ont été environ 1000 fois plus importantes que la radioactivité actuelle (entre 1 – 10 $\mu\text{Bq}/\text{m}^3$).

En 1954, le premier ministre indien, Jawaharlal Nehru, fut le premier homme à appeler à l'interdiction des essais nucléaires. Cette même année, l'équipage d'un navire japonais était contaminé par des retombées radioactives suite à l'essai non maîtrisé de *Castle Bravo*. La prise de conscience sur la dangerosité des essais nucléaires et sur les risques engendrés par la prolifération des matières fissiles, indispensables à la réalisation d'une arme nucléaire, a conduit à la mise en place de différents traités à partir des années 1960.

I.2.2. Les traités pour la limitation de la prolifération et des essais nucléaires

Dès le début des années 1950, la communauté internationale a pris conscience du risque de prolifération des armes nucléaires à travers le monde. Des discussions entre les grandes nations ont conduit à la création de l'Agence Internationale à l'Energie Atomique (AIEA) en 1956 dans le but de promouvoir un usage du nucléaire civil et pacifique. Des négociations ont ensuite permis la mise en place et l'entrée en vigueur en 1970 du TNP qui vise à garantir la non-prolifération des armes atomiques ou de la matière nucléaire permettant la conception d'armes, et ainsi à limiter les risques d'acquisition de l'arme par certaines nations. Tout état signataire s'engage (1) à ne pas transférer d'armes nucléaires ou autres dispositifs nucléaires explosifs, (2) à ne pas accepter ou encourager le transfert d'armes nucléaires ou de connaissances, et (3) à ne pas fournir de matières brutes ou de produits fissiles permettant la conception de bombes. Le TNP, ratifié par 189 pays, impose notamment aux états membres qui détiennent l'arme nucléaire de ne pas aider d'autres pays à l'acquérir et interdit à ces derniers de la fabriquer. L'application de ce traité est garantie et vérifiée par l'AIEA. Il reste aujourd'hui le traité majeur pour la limitation de l'expansion des armes nucléaires.

Des appels à l'arrêt ou à la limitation des essais nucléaires ont également été lancés peu après le début des premiers essais nucléaires. Dans ce cas, les motivations étaient avant tout d'ordre écologique. Certains pays comme la Suède ou l'Allemagne (de l'ouest) en Europe se sont inquiétés des retombées des essais atmosphériques menés sur le territoire de l'URSS et se sont positionnés, avec les puissances nucléaires, parmi les premiers à mettre en place des moyens de détection des produits de fission issus des essais. En 1963, les Etats-Unis, l'Union Soviétique et le Royaume-Uni ont négocié le premier traité visant à limiter les rejets en interdisant les essais nucléaires atmosphériques, extra-atmosphériques et sous-marins : le PTBT. Ce traité, précurseur du traité d'interdiction complète des essais nucléaires, n'interdit cependant pas les essais nucléaires souterrains, pour lesquels le confinement de la majeure partie des espèces est possible. L'interdiction des essais nucléaires n'a pas été complète car les moyens de surveillance du moment ne permettaient pas d'identifier un essai souterrain, et les grandes puissances de l'époque n'avaient pas l'intention d'arrêter les essais nucléaires dans l'immédiat. Comme le notait M. Lucien Michaud, un ancien responsable à la Direction des Applications Militaires (DAM) du CEA : « *Un engin nucléaire est un objet trop complexe pour être simplement conçu par le calcul sans aucune mise au point expérimentale. Sans confirmation possible par l'expérience, aucune innovation scientifique ou technologique n'aurait pu être introduite dans les armes dont nous disposons, aucune arme nouvelle n'aurait pu être créée* ». ¹⁰ Cependant, le texte du PTBT faisait déjà mention d'une négociation prochaine pour l'interdiction complète des essais nucléaires. Il est à noter que la France et la Chine n'ont pas signé le PTBT et ont poursuivi les essais nucléaires atmosphériques respectivement jusqu'en 1974 et 1980. ¹¹ Les essais chinois de 1980 sont d'ailleurs à ce jour les derniers essais atmosphériques connus.

Devant les essais toujours plus puissants effectués par les USA et l'URSS, dont le summum a été atteint par l'URSS en 1961 au-dessus de l'archipel de la Nouvelle-Zemble (Océan Arctique) avec un essai d'une puissance de 57 MT (équivalent à 3800 fois la puissance de l'explosion de Hiroshima), la communauté internationale a ensuite mis en place deux traités visant à réduire la puissance des tirs. En 1974, le TTBT (acronyme anglais de Threshold Test Ban Treaty) interdit les essais nucléaires dont la puissance est supérieure à 150 kilotonnes. ¹² Un traité d'accompagnement du TTBT, visant à la réalisation d'explosions nucléaires à des fins pacifiques (PNET acronyme anglais de Peaceful Nuclear Explosion Treaty) est entré en vigueur en 1976. Le PNET vise à

interdire les explosions de groupes dont la puissance globale est supérieure à 1500 kilotonnes, ou à 150 kilotonnes dans le cas où les explosions individuelles ne pourraient pas être identifiées et mesurées par des procédures de vérification. Deux états membres du traité, les Etats-Unis et l'Union Soviétique n'ont jamais ratifié le traité mais se sont cependant engagés à en respecter la teneur.

Enfin, la lutte contre toute forme d'essai nucléaire a été poursuivie en 1996 avec l'ouverture à la signature du TICE visant à proscrire tout essai ou explosion nucléaire de quelque nature que ce soit (pacifique ou militaire). Le TICE a été voté suite aux négociations qui ont eu lieu lors des conférences de Genève sur le désarmement entre 1994 et 1996. Ouvert à la signature le 24 septembre 1996, le TICE entrera en vigueur lorsque l'ensemble des 44 pays possédant des réacteurs nucléaires de production et/ou de recherche (états dit de l'annexe 2) l'auront signé et ratifié.

Le TICE est fondé sur les obligations suivantes, déclarées dans l'article I du Traité :⁵

« 1. Chaque État partie s'engage à ne pas effectuer d'explosion expérimentale d'arme nucléaire ou d'autre explosion nucléaire et à interdire et empêcher toute explosion de cette nature en tout lieu placé sous sa juridiction ou son contrôle. »

« 2. Chaque État partie s'engage en outre à s'abstenir de provoquer ou d'encourager l'exécution - ou de participer de quelque manière que ce soit à l'exécution - de toute explosion expérimentale d'arme nucléaire ou de toute autre explosion nucléaire. »

A ce jour, le traité n'est toujours pas entré en vigueur car 3 états de l'annexe 2 (Inde, Pakistan et Corée du Nord) ne l'ont pas signé, et 5 états de l'annexe 2 l'ont signé mais pas ratifié (la Chine, les Etats-Unis, l'Iran, Israël et l'Egypte) (Annexe 1).¹³ Néanmoins, le nombre d'essais nucléaires déclarés et/ou détectés depuis l'ouverture du traité à la signature, il y a bientôt vingt ans, est faible avec uniquement 6 essais effectués par l'Inde et le Pakistan en 1998 et les essais nord-coréens de 2006, 2009, 2010 et 2013. Ceci s'explique notamment par la mise en place de programmes de simulation par les grandes puissances nucléaires qui permettent de garantir le fonctionnement de l'arme sans réaliser d'essai. Par ailleurs, bien que le traité ne soit pas encore entré en vigueur, l'Organisation du TICE (OTICE) déploie un Système de Surveillance International (SSI) qui permet de vérifier l'application du TICE. Ce système rassemble différentes techniques basées sur

l'analyse des formes d'ondes et la détection de radionucléides qui sont des produits de fission ou d'activation générés par l'explosion nucléaire.

I.2.3. Les derniers essais en date

Malgré la mise en place du TICE et la construction du SSI, la Corée du nord, état non-signataire, a officiellement annoncé la réalisation de trois essais nucléaires en 2006, 2009 et 2013. En octobre 2006, la Corée du nord annonce la réalisation de son premier essai nucléaire. Celui-ci a été confirmé par le réseau de surveillance du TICE par la détection d'ondes sismiques et de radionucléides.¹⁴ En mai 2009, la réalisation d'un second essai est annoncée. L'explosion a été confirmée par la détection d'ondes sismiques et la localisation prédite est proche de celle de l'essai de 2006. Même si peu de doutes existent sur le caractère nucléaire de l'explosion de 2009, aucun radionucléide n'a été détecté à la suite de l'évènement du fait du confinement profond de l'explosion. La dernière annonce officielle date de Février 2013. L'évènement, détecté par les ondes sismiques et localisé au même endroit qu'en 2006 et 2009, a été confirmé par la détection de radionucléides 8 semaines après l'explosion. En effet, en avril 2013, des stations radionucléides ont détecté des taux de ^{131m}Xe et ^{133}Xe anormalement élevés.¹⁵ Plus atypique, en 2010, alors qu'aucune annonce officielle concernant la réalisation d'un essai n'a été faite, certaines stations radionucléides ont détecté des concentrations anormales de xénon radioactif (ainsi que d'autres produits de fission tels que du barium-140 et du Lanthane-140) qui pourraient être liées à un essai nucléaire nord-coréen.¹⁶ Après plusieurs traitements de données, Zang et Wen ont identifié un signal de très faible puissance issu des capteurs sismiques de la région.¹⁷ Bien que les données soient normalement traitées et partagées rapidement après un tel évènement, l'analyse formelle de celles-ci n'est réalisée que sur demande des Etats membres du TICE, ce qui n'a pas été le cas pour cet évènement précis.¹⁸

I.3. Le système de surveillance international

Le SSI doit être capable de détecter, localiser et identifier tout essai nucléaire sur Terre équivalent à au moins 1000 tonnes de TNT.^{19,20} Ce réseau de surveillance met en œuvre des systèmes de mesure : (1) des formes d'ondes liées à une explosion et (2) des radionucléides émis lors de l'essai.²¹ Une fois complété, le réseau devrait comporter 170

stations sismiques, 11 stations hydroacoustiques, 60 stations ultrasons et 80 stations radionucléides.²² Les données de toutes les stations du SSI sont envoyées en temps réel via satellite au Centre International de Données, dans les locaux de l'OTICE à Vienne, qui envoie les données aux centres nationaux de données des états membres où elles sont interprétées. Le fonctionnement du SSI est schématisé en Figure I-3. En cas de détection douteuse mais non concluante d'un essai nucléaire par le SSI, l'OTICE a mis en place un système d'Inspection Sur Place (ISP) permettant d'effectuer une ultime vérification. Une fois le TICE entré en vigueur, un état parti du traité sera en mesure de demander une inspection sur place s'il soupçonne qu'un autre état parti a réalisé une explosion nucléaire. L'état parti soumis à une telle inspection ne peut, en principe, pas la refuser.



Figure I-3 | Description du fonctionnement du TICE avec les différentes stations de mesures faisant partie du SSI qui communiquent en temps réel avec le centre international de données situé à Vienne. Celui-ci transmet ensuite les données aux autorités des différents pays. D'après [22].

I.3.1. Détection des ondes liées à un essai

Le précurseur français de la mesure des ondes sismiques issues d'un essai nucléaire est le professeur Yves Rocard, qui avait mis au point en 1958 un sismographe permettant de détecter une onde sismique issue d'une explosion souterraine. Installé à la surface du

globe, ce système était capable de détecter les explosions souterraines de toute provenance.²³ Le professeur Yves Rocard a par la suite créé le Laboratoire De Géophysique (LDG) au CEA/DAM qui est devenu le laboratoire référent en France pour la mesure des ondes issues d'un essai. Les formes d'ondes émises par une explosion diffèrent en fonction du milieu dans lequel elles se propagent, qu'il soit marin, atmosphérique ou terrestre.

Les ondes hydroacoustiques sont particulières dans le sens où elles ne sont généralement issues que d'explosions sous-marines. L'eau est un milieu favorisant la propagation des ondes, et la plupart des mers et océans du monde sont en communication. Ainsi, un réseau de capteur limité est suffisant pour couvrir la surface océanique du globe et satisfaire le besoin en matière de capacité de détection. Les ondes infrasoniques sont quant à elles essentiellement générées par une explosion dans l'atmosphère ou dans la troposphère. Les capteurs infrasoniques sont donc peu susceptibles de détecter des essais souterrains. Le réseau du SSI a récemment été mis à profit pour détecter et caractériser l'entrée dans l'atmosphère de la météorite de Tcheliabinsk en 2013. Effectivement, 17 des 60 stations infrasons du SSI ont perçu et enregistré les ondes générées par l'explosion de la météorite.^{24,25}

Enfin les ondes sismiques se propagent dans les sols et peuvent être issues d'une explosion souterraine ou d'une « forte » explosion atmosphérique. Elles sont les plus utiles pour la détection des essais nucléaires souterrains. Les capteurs sismiques permettent de localiser le site d'essai avec une précision de l'ordre de quelques dizaines de kilomètres et de déterminer la puissance de l'explosion. En 2013, les stations sismiques du SSI ont détecté un événement d'une magnitude d'environ 5.0 en Corée du Nord. La précision de la localisation de l'évènement est à ce jour d'environ ± 16 kilomètres.²⁶ A noter que les explosions nord-coréennes de 2006 et 2009 avaient également été détectées par le SSI. La position de l'essai de 2006 a été estimée dans une zone d'environ 880 km². En 2009, la zone a été réduite à 256 km² puis à 181 km² en 2013. Même si les capteurs de formes d'ondes constituent de puissants outils pour la détection des explosions, ils ne peuvent pas avérer le caractère nucléaire d'une explosion. Il est généralement admis qu'au-delà de quelques kilotonnes d'équivalent TNT, l'origine d'une explosion ne peut être autre que nucléaire. L'incertitude existe donc surtout pour les essais de faibles puissances. Par exemple, en 2006, l'essai nord-coréen a été détecté

par les capteurs sismiques du SSI avec une magnitude d'environ 4,1 sur l'échelle de Richter. L'analyse des données par les experts a permis d'évaluer l'explosion à une puissance inférieure à 1 kilotonne. Cependant, le caractère nucléaire de l'explosion de 2006 n'a pu être confirmé que par la détection de radionucléides (radioxénons) en Corée du Sud et au Canada.¹⁴ Cet événement a marqué un tournant puisqu'il a mis en lumière l'importance de la détection des radionucléides.

I.3.2. Détection des radionucléides

En plus de confirmer le caractère nucléaire d'une explosion, les stations radionucléides peuvent fournir des indications sur la nature du matériau fissile utilisé. Il existe deux types de stations radionucléides qui sont (1) les stations particules et (2) les stations gaz rares. Dans le cas d'essais atmosphériques, la plupart des produits de fission ont tendance à se fixer sur les particules présentes dans l'atmosphère ce qui rend possible leur détection par filtration des aérosols présents dans l'air. Cependant, dans le cas d'essais nucléaires confinés (essais nucléaires souterrains), la plupart des radionucléides sont soit piégés, soit retenus sous l'effet d'interactions physicochimiques. Toutefois, les radionucléides de gaz rares, dont le xénon, ont la particularité d'être plutôt inertes chimiquement.²⁷ Ces derniers sont donc difficiles à confiner de manière continue, notamment pendant la période où règnent une température et une pression élevées dans la cavité de tir. Une partie de ces gaz rares, essentiellement du xénon, n'est pas piégée par la roche environnante (les laves) et diffuse à travers les failles naturelles du massif ou via les fractures induites par l'explosion, et va ainsi être émis dans l'atmosphère. De plus, contrairement aux particules, les gaz rares ne sont pas lessivés par les précipitations.^{28,29}

I.3.2.1. Détection des aérosols

La détection des aérosols est une technique de longue date qui a été initiée dès les premiers essais nucléaires. A partir de 1959, la France disposait d'un réseau de surveillance de la radioactivité artificielle dans l'air baptisé Opera (Observatoire permanent de la radioactivité), reposant sur neuf stations atmosphériques équipées de préleveurs d'eau de pluie et de filtres à air. Ce réseau avait été initié en 1955, en pleine Guerre Froide, par le professeur Yves Rocard, membre du Comité de l'Energie Atomique, dans le but stratégique de détecter les essais d'armes nucléaires.

Le principe des systèmes de détection des aérosols consistent à faire passer un flux d'air d'environ $500 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ pendant 24h à travers un filtre qui retient plus de 85% de toutes les particules présentes dans l'air traité. Le filtre utilisé est refroidi pendant 24h pour enlever la plus grande partie des descendants du radon puis mesuré pendant 24h par spectrométrie gamma. Les données de la station de mesure, comprenant les spectres de rayonnement gamma mesuré ainsi que des informations météorologiques et l'état de santé du système, sont envoyées au centre national de données (CND). Les principaux radio-isotopes recherchés, qui permettent de détecter un essai nucléaire, sont le barium-140, le lanthane-140, le zirconium-95 et -97, le molybdène-99, l'iode-131, -132 et -133 ainsi que le ruthenium-103.²²

A noter que les stations radionucléides, aussi bien les stations particules que les stations de détection des gaz rares présentées ci-dessous (chapitre I.3.2), ne servent pas uniquement à la détection des essais nucléaires. Ces systèmes permettent d'avoir un suivi journalier de la radioactivité ambiante et de la pollution mais sont également d'une grande utilité lors d'un incident/accident nucléaire. Lors de l'accident de Fukushima Dai-Ichi par exemple, les stations radionucléides ont permis de suivre la dispersion en iode-131, en césium-137 et en xénon-133 à la surface du globe (Figure I-4).^{30,31,32,33}

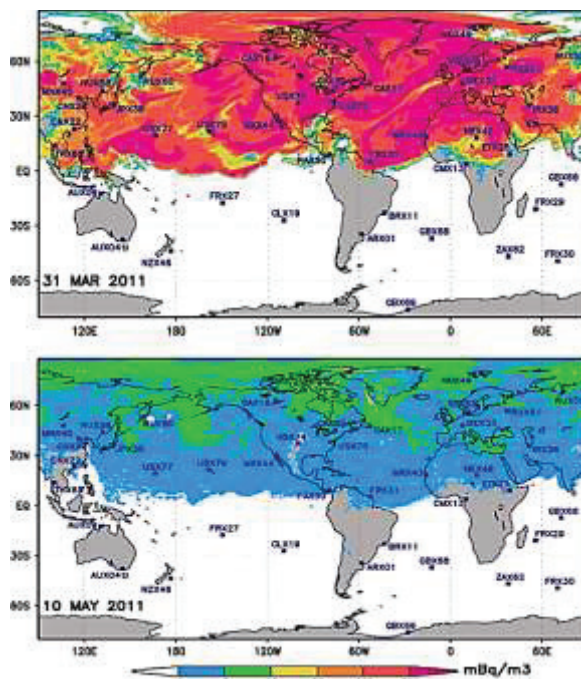


Figure I-4 | Dispersion de xénon-133 à l'échelle du globe pour deux dates différentes suite à l'accident nucléaire de Fukushima Dai-Ichi qui s'est produit le 11 mars 2011. La concentration de xénon est mesurée par les stations radionucléides identifiées sur la carte. D'après [33]

I.3.2.2. Détection des gaz rares (xénon)

Le xénon est émis lors de la réaction de fission de l'uranium ou du plutonium en quantité non-négligeable (environ 10^{16} Bq de ^{133}Xe sont générés par l'explosion d'1 ktonne).³⁴ Les isotopes xénon font partie des isotopes les plus produits lors de la fission de ^{235}U et ^{239}Pu (éléments majeurs dans une bombe) (Figure I-5).^{35,36,37} De plus, ces éléments possèdent des périodes radioactives suffisamment longues pour être détectés de plusieurs jours à quelques semaines après l'explosion.

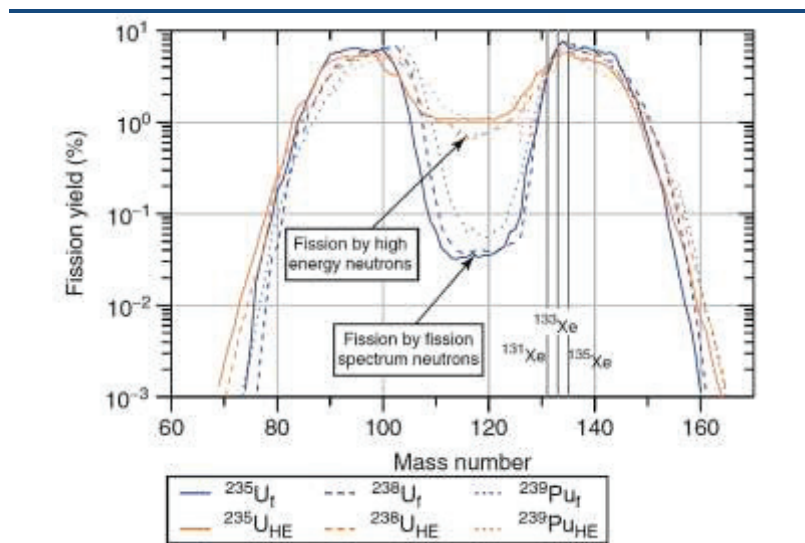


Figure I-5 | Distribution du rendement de fission des éléments produits par la réaction de fission de l'uranium ou du plutonium. Le xénon fait partie des éléments de fission produits en majorité. D'après [36]

Historiquement, les premières détectations de xénon radioactif dans l'atmosphère ont eu lieu en 1944 dans le cadre du projet Manhattan. Dans la course à la maîtrise de la réaction de fission nucléaire, Luis Walter Alvarez (qui reçut le prix Nobel) eut l'idée d'analyser un échantillon de gaz provenant de l'Allemagne nazie pour essayer de trouver des traces de ^{133}Xe qui serait la preuve de l'accomplissement des recherches nucléaires allemandes et de la maîtrise potentielle de la réaction de fission.³⁸ Pour ce faire, l'échantillon a été prélevé par un avion équipé d'une cartouche de charbon actif refroidie pour piéger le gaz. De retour au laboratoire, le gaz a été récupéré par chauffage du charbon, séparé et purifié, puis analysé avec un compteur Geiger-Müller. A la fin des années 1950, des systèmes de prélèvement ont été développés et installés dans les soutes des avions pour évaluer les

retombées radioactives des essais nucléaires dans le monde.^{39,40,41} Les échantillons étaient ensuite analysés au laboratoire avec des compteurs Geiger-Müller, puis des détecteurs NaI et enfin des détecteurs hautes résolutions au germanium (HPGe). Dans les années 1960, des laboratoires suédois, russes et allemands faisaient également des mesures de radio-xénon pour suivre les explosions nucléaires.

Malgré les importantes quantités de xénon qui sont produites lors d'une explosion nucléaire, le confinement des essais souterrains diminue considérablement les quantités de xénon relâchées dans l'atmosphère (moins de 1% est relâché). Dans le cas d'un essai nucléaire souterrain, les signaux détectés par une station du TICE, généralement éloignée de plusieurs à milliers de kms, sont très faibles et proches des limites de détection actuelles des stations gaz rares du SSI. Bien que les critères actuels de performance des systèmes du SSI soient définis par le TICE pour assurer la détection des gaz rares, le bruit de fond ambiant de xénon a une influence directe sur la détection des radio-isotopes d'intérêt. Les capacités de détection sont station-dépendantes (1) des performances propres aux systèmes et (2) du bruit de fond de xénon dans l'atmosphère enregistré à la station. L'explosion nucléaire n'étant pas la seule source de xénon radioactif, la signature isotopique des rejets de xénon d'origine civile, de plus en plus importants, peut masquer une éventuelle explosion nucléaire. Les principales sources de xénon sont la production d'isotopes médicaux et les réacteurs nucléaires civils. La principale source du bruit de fond, le ^{133}Xe , peut atteindre des taux de rejet de l'ordre de 1 à 10 TBq/jour en fonction de différents types d'applications (réacteurs ou production d'isotopes médicaux).

Il en résulte ainsi un bruit de fond anthropique qui perturbe la capacité de détection des systèmes du réseau de surveillance. Afin de réduire l'impact des rejets de xénon, notamment des usines de production d'isotopes médicaux, l'OTICE a ouvert une vraie problématique sur la mitigation du xénon. Actuellement, les rejets des usines sont régis par une réglementation obligeant les usines à filtrer à minima les radionucléides émis. Cependant, les valeurs de rejets, définies de façon à limiter les risques sur la santé publique ou l'environnement, sont bien supérieures aux valeurs à atteindre pour ne pas perturber les stations du SSI. Bowyer *et al.* ont estimé qu'un rejet maximum autorisé de 5 GBq/jour pour les radio-isotopes de xénon serait une limite acceptable pour ne plus perturber le réseau de mesure du TICE.⁴² Les procédés de traitement des gaz rares ont donc également une importance capitale dans ce cadre.

Dans certains cas particuliers, dont un accident nucléaire, d'importantes quantités de xénon peuvent être relâchées dans l'atmosphère en cas de surpression dans le réseau. Suite à l'accident de Fukushima Dai-Ichi, les stations gaz rares du TICE ont détecté des niveaux de ^{133}Xe anormalement élevés liés à la source estimée à 16,7 exabecquerels (EBq, soit 10^{18} becquerels). C'est à ce jour, avec Tchernobyl, la plus grande émission de gaz rares radioactifs qui ne soit pas liée à une explosion nucléaire militaire.⁴³ Dans un tel cas de figure, les stations gaz rares situées à proximité de l'accident sont dans l'incapacité de détecter un éventuel essai nucléaire à cause du bruit de fond.

Du fait des nombreuses sources de xénon radioactif, notamment le ^{133}Xe , la détection d'un seul radio-isotope de xénon ne permet pas d'identifier le caractère militaire ou civil d'une activité nucléaire. Cependant, Kalinowski *et al.* ont montré que le rapport isotopique des différents radio-isotopes de xénon n'était pas le même en fonction de la nature de l'activité nucléaire.⁴⁴ Le tracé des rapports isotopiques $^{135}\text{Xe}/^{133}\text{Xe} = f(^{133m}\text{Xe}/^{133}\text{Xe})$ conduit à l'apparition de deux domaines bien distincts permettant de différencier une activité nucléaire civile et militaire (Figure I-6). En effet, les rapports isotopiques émis sont caractéristiques et relativement différentes selon le type d'activités.

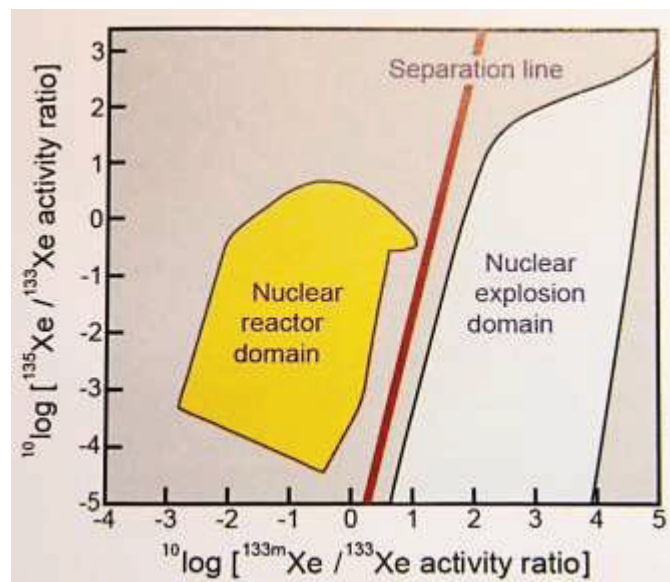


Figure I-6 | Distinction et détection d'une activité nucléaire suspecte à partir des rapports isotopiques. D'après [22]

Ainsi, la détection d'un essai nucléaire est rendue possible par la mesure de quatre isotopes d'intérêt qui sont : ^{131m}Xe ($t_{1/2}=11,84$ jours), ^{133}Xe ($t_{1/2}=5,24$ jours), ^{133m}Xe ($t_{1/2}=2,19$ jours) et ^{135}Xe ($t_{1/2}=9,14$ heures) par spectrométrie γ haute résolution ou par coïncidence β/γ .⁴⁵

Les teneurs en isotopes de xénon radioactifs émis dans l'atmosphère suite à un essai sont donc faibles. La détection directe de ces éléments est impossible avec les techniques de mesure actuelles. Il est primordial, avant la détection, de traiter de grandes quantités d'air et de concentrer au maximum les radio-isotopes d'intérêt pour réaliser la mesure nucléaire. Pour cela, différents pays membres du TICE ont mis au point des procédés capables d'extraire et concentrer les isotopes de xénon présents dans l'air. La détection du xénon peut néanmoins être perturbée par la présence d'autres gaz rares, dont le radon. La présence de radon dans l'échantillon final peut perturber les mesures de détection de par ses descendants radioactifs (^{210}Pb , ^{214}Pb , ^{214}Bi) qui augmentent le bruit de fond et tendent à masquer les signaux du xénon. Non seulement les systèmes doivent concentrer le xénon, mais ils doivent également être capables de le purifier afin de limiter la présence d'interférents dans l'échantillon analysé.

1.3.2.3. Les systèmes de détection des gaz rares

A ce jour, trois technologies sont mises en œuvre pour le prélèvement et la mesure en continu du xénon dans le cadre du SSI. Les pays ayant développé un procédé conforme aux exigences du TICE sont (1) la Russie avec le système ARIX (Analyzer of Radioactive Isotopes of Xenon), (2) la Suède avec le système SAUNA (Swedish Automatic Unit for Noble Gas Acquisition) et enfin, (3) la France, avec le procédé SPALAX (Système de Prélèvement Automatique en Ligne avec l'Analyse des radioXénons). Tous ces systèmes ont un principe de fonctionnement relativement proche dont l'objectif est de prélever de l'air, en extraire le xénon, le purifier et le concentrer puis enfin en analyser les isotopes d'intérêt. Une description de chacun des systèmes est donnée dans cette partie en détaillant davantage le système français, SPALAX, qui est au cœur de cette thèse.

1.3.2.3.a. Le système ARIX

Le système ARIX (Figure I-7) repose sur quatre modules principaux qui sont : un module de prélèvement et de concentration du xénon, un module de purification du xénon (élimination du radon), un module de détection par spectrométrie et un module de chromatographie permettant de déterminer la concentration de xénon dans le gaz produit.^{46,47}

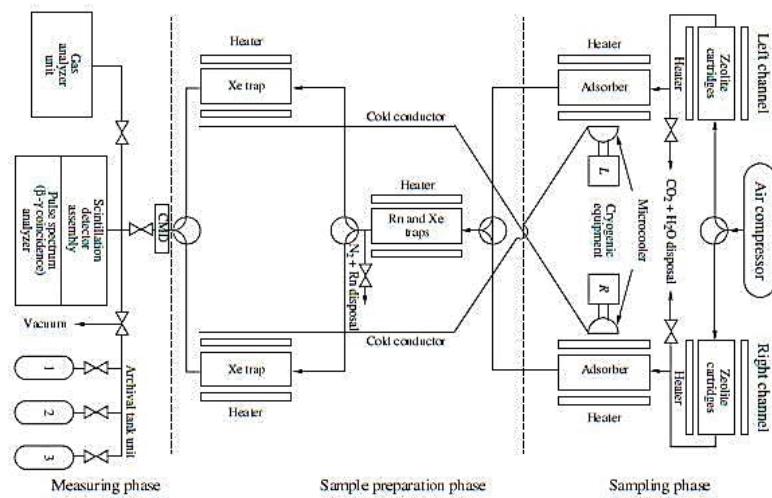


Figure I-7 | Principe de fonctionnement du système Russe ARIX composé de trois étapes principales. (de droite à gauche) (1) L'échantillonnage du xénon. (2) L'étape de préparation de l'échantillon avec concentration et purification du xénon. (3) L'étape de détection des radio-isotopes de xénon en coïncidence β/γ . D'après [46]

Le module de prélèvement et de concentration du xénon est composé de deux lignes de colonnes d'adsorbants qui fonctionnent en parallèle et de manière alternée. Chacune des lignes, alimentée par un compresseur d'air, est composée d'une colonne de tamis moléculaire de type zéolithe permettant l'élimination de l'eau et du dioxyde de carbone, puis d'une colonne de charbon actif pour la capture du xénon. Le gaz est ensuite envoyé dans le module de purification composé d'une colonne de charbons actifs qui permet de faire la séparation Xe/Rn (lors de l'élution en température) avant de faire l'ultime concentration de xénon dans une dernière colonne de charbons actifs. Chacune des colonnes de charbons actifs servant à piéger le xénon est refroidi par un système cryogénique. Cela permet d'augmenter leur efficacité et de réduire la dimension de celle-

ci. Cependant, le refroidissement des colonnes nécessite un apport énergétique non-négligeable. La composition du gaz est ensuite mesurée par Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) puis le gaz est envoyé dans la cellule de comptage pour la détection des radio-isotopes de xénon par coïncidence β/γ .

I.3.2.3.b. Le système SAUNA

Le système SAUNA est composé de trois parties principales qui sont l'échantillonnage, la concentration du xénon et la détection. Le système SAUNA est capable de traiter environ 7 m³ d'air toutes les 12 heures, et produit au final environ 0,5 cm³ de xénon.⁴⁸ L'étape d'échantillonnage du procédé est composée de deux lignes, fonctionnant en parallèle en cycles de 6h, permettant de capter le xénon atmosphérique. L'air prélevé au moyen d'une pompe traverse dans un premier temps une cartouche de tamis moléculaire (MS4A) pour éliminer l'eau et le dioxyde de carbone puis le xénon est capté sur une cartouche de charbons actifs (environ 4 kg de charbons actifs sont nécessaires pour retenir le xénon sur la période de fonctionnement de la colonne). La seconde étape du procédé permet de concentrer et purifier le xénon. Le gaz capté dans les colonnes de charbons actifs est élué dans un nouveau jeu de colonnes. Comme précédemment, une colonne de tête contenant un tamis moléculaire pour capter les dernières impuretés est placée en amont d'une colonne de charbons actifs et permet de retenir le xénon. Enfin, la concentration finale et la séparation Xe/Rn sont réalisées par chromatographie dans deux colonnes successives de tamis moléculaires MS3A et MS5A. L'échantillon est ensuite transféré dans une cellule de comptage pour la détection des radio-isotopes de xénon par coïncidence β/γ . Lors du transfert, la concentration de xénon est mesurée par CPG (Chromatographie en Phase Gazeuse) à l'aide d'un détecteur de conductivité thermique (TCD).

I.3.2.3.c. Le système SPALAX

Le SPALAX est le système traitant le plus grand volume d'air et fournissant l'échantillon le plus concentré en xénon. Equipé d'un compresseur d'air capable de traiter jusqu'à 30 Nm³/h d'air à une pression de 10 bar, le procédé fournit un échantillon final de 25 cm³ à la pression atmosphérique et à une concentration en xénon de l'ordre de 30% dans de l'azote.

Le fonctionnement du SPALAX est constitué de quatre étapes (Figure I-8) permettant :⁴⁹

- 1) l'échantillonnage : le prélèvement d'air,
- 2) la concentration et la purification du xénon,
- 3) la concentration ultime,
- 4) la détection des isotopes radioactifs de xénon par spectrométrie γ

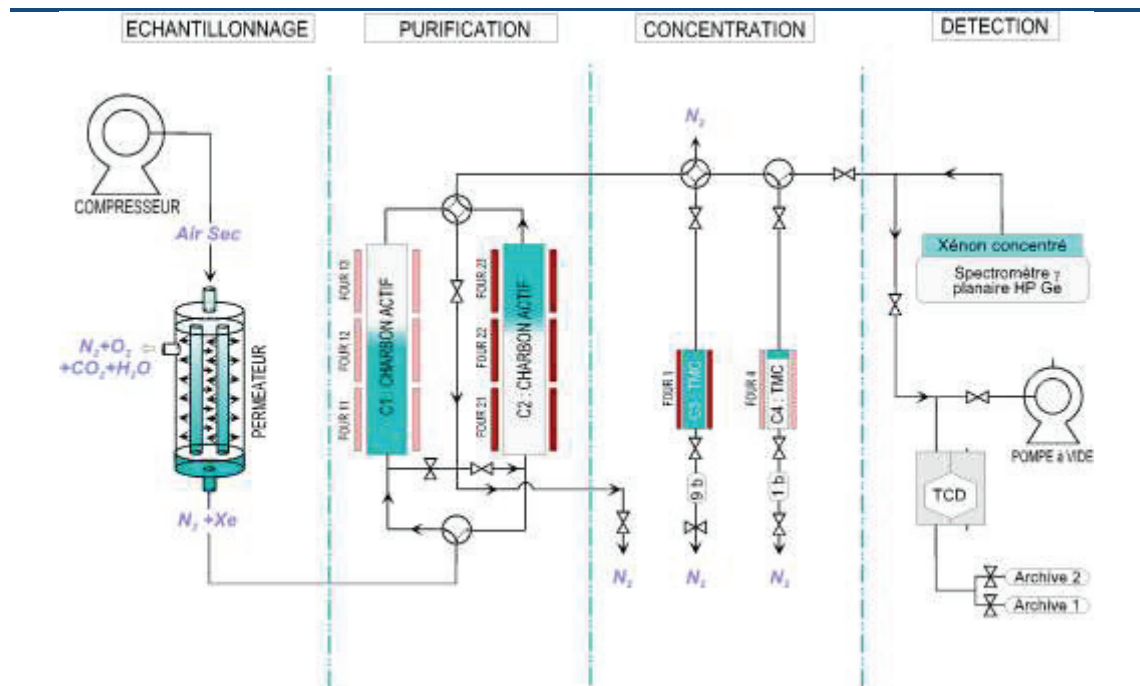


Figure I-8 | Principe de fonctionnement du procédé SPALAX constitué de quatre étapes. (1) L'échantillonnage du xénon au travers de membranes génératrices d'azote permettant de fournir de l'azote avec un pré-enrichissement de xénon. (2) L'étape de purification, permettant de séparer le xénon et le radon sur des colonnes de charbons actifs. (3) L'étape de concentration permettant de concentrer au maximum le xénon. (4) L'étape de détection des radio-isotopes de xénon par spectrométrie γ . D'après [49]

Par rapport aux autres systèmes, le SPALAX a la particularité d'être complètement autonome en termes de fonctionnement mais surtout de production de gaz. Alors que les autres systèmes embarquent des bouteilles d'hélium pour réaliser les différents transferts de gaz lors de la désorption des colonnes ou les analyses chromatographique, le SPALAX produit son propre gaz vecteur. Ceci est rendu possible grâce à l'utilisation de membranes génératrices d'azote pour réaliser l'échantillonnage du xénon.

La première étape d'échantillonnage est une étape importante car elle conditionne le volume maximal de xénon qui sera produit et analysé par le système. Cette étape a pour

but de prélever un maximum de xénon, et d'éliminer au travers de membranes de perméation des composés tels que le dioxyde de carbone, le dioxygène et l'eau, incompatibles avec les étapes suivantes du procédé (colonnes d'adsorption). Equipée d'une membrane sécheuse suivi de membranes génératrices d'azote, cette étape a la particularité d'éliminer les polluants et de pré-enrichir le xénon (environ d'un facteur 25) dans l'azote. Les membranes de perméation entraînent également l'enrichissement d'autres gaz rares, dont le krypton et le radon. Le gaz pré-enrichi est ensuite envoyé vers l'étape de purification mettant en jeu des colonnes de charbons actifs avec un débit constant de 300 NI/h et une pression de 7 bars. Les objectifs de cette deuxième étape sont les suivants :

- piéger tout le xénon produit lors de l'étape précédente d'échantillonnage,
- purifier le xénon en éliminant le radon,
- concentrer autant que possible le xénon dans l'azote.

Deux lignes constituées de deux séries de trois colonnes d'adsorbants (notées C1 et C2 sur la Figure I-8) fonctionnent en parallèle ; pendant qu'une ligne adsorbe à température ambiante, la seconde ligne est chauffée à 300°C pour éluer le xénon. Cette technique permet d'obtenir un fonctionnement continu du procédé et donc du prélèvement de xénon dans l'atmosphère. Le xénon et le radon sont séparés dans les colonnes C1 et C2 lors de la désorption par différence de diffusion des composés dans le matériau (Figure I-9).

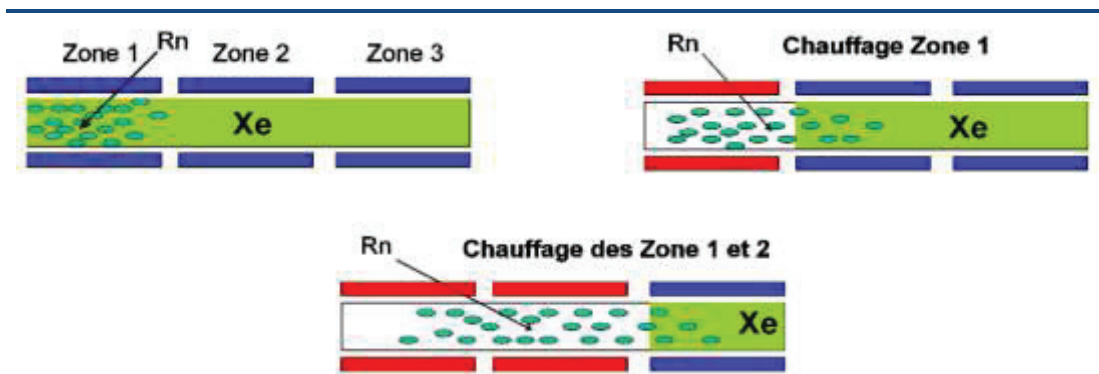


Figure I-9 | Principe de fonctionnement des colonnes d'adsorbant pour la purification et la concentration du xénon. (1) le xénon est adsorbé, avec le radon, sur le charbon actif. (2) la 1^{ère} colonne est chauffée afin d'éluer le xénon dans les deux suivantes. (3) Puis la 2^{ème} colonne est chauffée afin d'éluer le xénon dans la dernière. Enfin, le gaz piégé dans la troisième colonne est élué vers la suite du procédé. Ces différentes étapes de chauffage successif permettent de faire la séparation Xe/Rn.

Le gaz purifié est ensuite concentré autant que possible sur deux colonnes successives C3 et C4, installées en série, contenant un adsorbant carboné de type « tamis moléculaire » présentant une porosité importante et des tailles de pores du même ordre de grandeur que la taille des molécules ainsi qu'une plus grande surface spécifique que le charbon actif. Cela permet de réduire la quantité d'adsorbant et d'éluer le xénon piégé dans des volumes d'azote toujours plus faibles

Enfin, la détection des isotopes d'intérêt est effectuée par un spectromètre γ à haute résolution, équipé d'un cristal de germanium de haute pureté, encapsulé et refroidi par un cryostat électrique. La limite de détection en ^{133}Xe ($\text{LD}_{\text{Xe-133}}$) est souvent utilisée comme référence du bon fonctionnement des systèmes d'analyses du xénon. Le TICE impose une valeur de $\text{LD}_{\text{Xe-133}}$ inférieure à 1 mBq/m^3 pour un prélèvement de moins de 24h suivi d'un comptage de moins de 24h. La $\text{LD}_{\text{Xe-133}}$ du SPALAX est actuellement d'environ $0,2 \text{ mBq/m}^3$.

Dans tous les systèmes présentés, le gaz produit par le système lors de chaque cycle d'analyse est envoyé dans une archive après la mesure dans la cellule de comptage. Ceci permet de conserver l'échantillon en vue d'une nouvelle analyse, notamment dans l'un des laboratoires de références de l'OTICE si nécessaire.

La capture et la concentration du xénon sur matériaux adsorbants est une étape clé des systèmes gaz rares. Ce sont les adsorbants qui régissent la qualité du gaz produit par le système et les dimensions du procédé en fonction de leur pouvoir adsorbant et leur sélectivité. L'adsorption du xénon représente un réel défi du fait (1) de sa faible teneur dans l'atmosphère et (2) de sa faible réactivité.

I.4. L'adsorption pour le traitement des gaz rares

I.4.1. Généralités sur l'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été découvert en 1777 par Fontana qui a mis en évidence la capacité des charbons à stocker de grandes quantités de gaz.⁵⁰ Le terme « adsorption » ne fut introduit pour la première fois qu'en 1881 par Kayser afin de rendre compte de la fixation des molécules d'un gaz à la surface d'un solide.⁵¹ Ce terme permet également de différencier ce phénomène de celui de l'« absorption » au cours duquel les molécules pénètrent dans la masse du solide. Le principe de l'adsorption repose sur la propriété de fixation de certains gaz à la surface d'un solide sous l'effet de forces d'interactions entre les molécules du gaz et les atomes du solide. Le matériau, siège de l'adsorption, est appelé *adsorbant*, tandis que le gaz piégé à la surface est appelé *adsorbat*. L'adsorption met en jeu deux types d'interactions qui sont les interactions adsorbant/adsorbat (solide/molécules adsorbées) et adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées). Selon la nature et l'intensité des forces d'interactions mises en jeu au cours du processus, l'adsorption peut être soit physique, soit chimique :^{52,53}

- ❖ *L'adsorption chimique ou chimisorption*, engendre la formation d'une liaison chimique entre le gaz et l'adsorbant. Ce processus, généralement irréversible, met en jeu des forces d'interactions de l'ordre de 100 à 400 kJ/mol.
- ❖ *L'adsorption physique ou physisorption*, s'effectue sans formation de liaison. L'attraction entre le gaz et le solide est due à des forces intermoléculaires d'origine purement physiques (forces de Van der Waals) qui sont relativement faibles (de l'ordre de 10 à 50 kJ/mol). C'est un processus réversible qui peut donner lieu à un phénomène de désorption du gaz par une simple hausse de la température ou une baisse de la pression.

I.4.2. Les isothermes d'adsorption

D'un point de vue thermodynamique, l'adsorption d'une molécule de gaz à la surface d'un matériau engendre une diminution de l'énergie de surface. A température constante, la variation globale d'énergie libre ΔG_{ads} qui en résulte est décrite par la relation de Gibbs-Helmholtz :^{54,55}

$$\Delta G_{ads} = \Delta H_{ads} - T\Delta S_{ads} \quad \text{Eq. I-1}$$

où ΔG_{ads} représente l'énergie libre d'adsorption, ΔH_{ads} l'enthalpie d'adsorption et enfin ΔS_{ads} l'entropie d'adsorption.

Au cours du processus, l'énergie libre ΔG_{ads} varie jusqu'à devenir nulle lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint. L'étude de cet équilibre permet donc de définir, pour des conditions opératoires données, la capacité d'adsorption qui sera atteinte. D'un point de vue expérimental, la représentation la plus utilisée pour décrire l'équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption. Ce tracé qui relie la quantité de gaz adsorbé sur le solide en fonction de la pression partielle du gaz est une source essentielle d'informations thermodynamiques.

Pour un système particulier et à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression partielle du gaz à température constante. Ce type de représentation renseigne sur les capacités d'adsorption du matériau, sur la nature des interactions ainsi que sur les caractéristiques géométriques de l'adsorbant (solide poreux ou non, taille des pores, surface d'adsorption, etc.). Six types d'isothermes différentes sont répertoriés dans la classification IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry).⁵⁶ L'allure de l'isotherme dépendra du matériau adsorbant et des mécanismes d'adsorption.

Dans le cas de l'adsorption sur solide microporeux (diamètre des pores inférieures à 2 nm), comme ceux utilisés dans les procédés de détection des gaz rares, l'isotherme classiquement obtenue est représentée sur la Figure I-10. Dans le cas d'une adsorption monocouche sur solide microporeux, l'isotherme de type I sera obtenue. L'adsorption, forte au départ, s'atténue progressivement jusqu'à saturation de la surface accessible aux molécules de gaz. D'autres types d'isothermes, non présentées ici, sont également caractéristiques de l'adsorption avec de faibles interactions ou encore de l'adsorption dans différents solides mésoporeux (diamètre de pores en 2 et 50 nm), ou macroporeux (diamètre de pores supérieur à 50 nm).⁵⁷

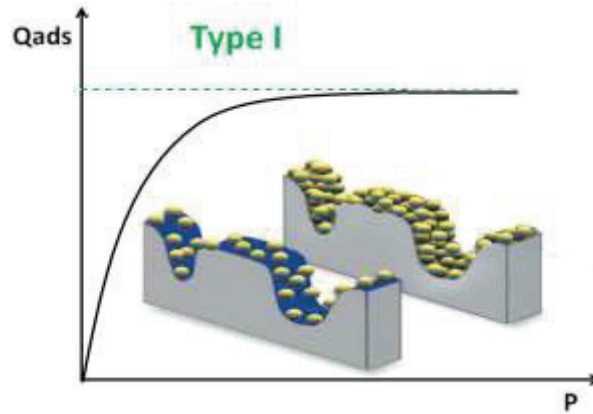


Figure I-10 | Représentation d'une isotherme d'adsorption de type I, caractéristique de l'adsorption dans des matériaux microporeux de type zéolithe. L'isotherme de type I représente une adsorption monocouche dans le matériau. Les systèmes modélisés représentent l'évolution du remplissage de la monocouche puis de la multicouche lors de l'augmentation de la pression.

Outre les indications sur les capacités d'adsorption du matériau étudié, les isothermes d'adsorption permettent également de caractériser le matériau (exemple : surface spécifique, volume poreux, etc.) et/ou avoir accès à des grandeurs thermodynamiques qui permettent de caractériser les interactions adsorbant/adsorbat.

I.4.3. Les chaleurs d'adsorption

Comme tout phénomène exothermique (i.e. à variation d'enthalpie ΔH négative), le processus d'adsorption engendre un dégagement de chaleur appelé chaleur isostérique d'adsorption. Cette valeur correspond à la chaleur libérée par le système au cours de l'adsorption de N atomes de gaz et correspond à l'opposé de l'enthalpie différentielle. La relation Eq. I-2 permet d'estimer la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} en fonction du taux de remplissage de l'adsorbant :

$$\left(\frac{\partial \ln P}{\partial T} \right)_N = \frac{q_{st}}{k_b T^2} \quad \text{Eq. I-2}$$

où P et T sont respectivement la pression et la température, et k_b la constante de Boltzmann.

Dans le cas d'un mélange de gaz, la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} d'un composé est la principale variable thermodynamique permettant d'étudier la conception d'un procédé de séparation.^{58,59} La chaleur d'adsorption est liée aux forces d'interactions adsorbant/adsorbat et sera d'autant plus forte que ces interactions seront importantes. Dans le cas d'un mélange, l'étude des chaleurs d'adsorption pour les différents composés rend compte de leur capacité à s'adsorber plus ou moins facilement et inversement à se désorber. Expérimentalement, la chaleur d'adsorption peut être déterminée soit par la méthode dite isostérique (méthode de Clausius Clapeyron),⁶⁰ c'est-à-dire à partir des isothermes d'adsorption réalisées à deux températures différentes au minimum, soit par la mesure directe de la chaleur dégagée à l'aide d'un microcalorimètre.⁶¹ Cette donnée peut également être calculée par simulation moléculaire de type Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique.

1.4.3.1. Les différents types d'interactions

Les chaleurs ou énergies mises en jeu lors du processus d'adsorption résultent de diverses interactions. Les interactions susceptibles d'être mises en jeu peuvent être divisées en deux catégories : (1) les interactions adsorbat/adsorbat et (2) les interactions adsorbant/adsorbat. L'énergie totale d'interaction $\Phi(r)$ d'une molécule située à une distance r de la surface d'un solide correspond à la somme des énergies d'interactions.

Les interactions adsorbat/adsorbat correspondent aux interactions entre molécules de gaz adsorbées. Ces interactions sont contrôlées par (1) les forces attractives de type Van der Waals, (2) les forces de répulsion et (3) les forces électrostatiques (interactions coulombiennes). L'énergie d'interaction adsorbat/adsorbat varie en fonction du taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant. Celle-ci est de plus en plus significative au cours du remplissage.

Les interactions adsorbant/adsorbant, qui contrôlent en majeure partie le phénomène d'adsorption peuvent être divisées en deux catégories : (1) les interactions non-spécifiques, qui sont présentes quel que soit le couple adsorbant/adsorbat, et (2) les interactions spécifiques présentes uniquement pour certains couples adsorbat/adsorbant. Les interactions non-spécifiques regroupent :

- Un terme de dispersion (interaction de LONDON), lié à la formation d'un moment dipolaire non permanent entre les atomes de gaz et ceux du matériau.^{62,63}
- Un terme de répulsion, basé sur le principe de PAULI, qui empêche les nuages électroniques des atomes de gaz et du matériau de s'interpénétrer.
- Un terme de polarisation. Dans le cas où l'adsorbant est polaire, la présence d'un champ électrique induit un dipôle sur les molécules de gaz.⁶⁴

La résultante des deux termes de dispersion et répulsion conduit au potentiel de Lennard-Jones qui traduit la variation d'énergie entre le gaz et l'adsorbant en fonction de la distance.^{65,66}

Les interactions spécifiques, qui dépendent du couple adsorbant/adsorbat, sont liées à la répartition des charges partielles. Elles sont principalement d'origine électrostatique et sont liées aux contributions suivantes :

- Le dipôle permanent $\Phi_{F\mu}$. Le champ électrique induit par un solide polaire a pour conséquence des interactions de polarisation. Il peut également induire des interactions supplémentaires quand les molécules de gaz possèdent un dipôle permanent μ .
- Le moment quadripolaire Φ_{FQ} . Cette contribution n'existe que si les molécules adsorbées présentent un moment quadripolaire Q (CO_2 , N_2 , ...).⁶⁷

Par ailleurs, l'adsorption est un phénomène de surface qui est contrôlé par deux paramètres : (1) les interactions entre le gaz et le matériau adsorbant et (2) la surface spécifique développée par l'adsorbant. Les capacités d'un matériau à adsorber un gaz vont être contrôlées par les interactions plus ou moins fortes, tandis que la quantité de gaz adsorbée va dépendre de la surface accessible aux molécules gazeuses. Ainsi, le phénomène d'adsorption devient prépondérant pour des structures poreuses présentant, par définition, une surface spécifique élevée et de fortes interactions avec le gaz. Une classe particulière de systèmes adsorbants concerne les adsorbants dits microporeux qui développent des surfaces spécifiques supérieures à $300 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, pouvant atteindre quelques milliers de $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ils peuvent être décrits comme un mélange de phase solide et de vide à l'échelle nanométrique.

I.4.4. Matériaux adsorbants : Généralités et capture du xénon

D'une manière générale, tout solide peut être considéré comme adsorbant. Cependant, seuls sont appelés ainsi les matériaux aux surfaces spécifiques suffisantes pouvant avoir un intérêt pratique. Historiquement, les adsorbants industriels les plus courants sont les charbons actifs, les gels de silice, les alumines activées et les zéolithes. A noter que les zéolithes se distinguent des autres matériaux de par leur structure cristalline ordonnée qui leur confère un rôle de tamis moléculaire. Depuis quelques années, un nouveau type de matériaux assimilés aux zéolithes en termes de structure a fait son apparition : les MOF, pour Metal Organic Framework, sont de plus en plus étudiés en tant que remplaçant potentiel des charbons actifs et des zéolithes. De manière générale, la taille nanométrique des pores des matériaux engendre un effet de confinement qui permet de piéger des espèces gazeuses à l'intérieur du volume poreux à condition de satisfaire la compatibilité de taille entre la molécule à adsorber et la dimension des pores. Certaines zéolithes présentant des défauts de charges dans leur structure, permettent d'augmenter les interactions avec les molécules de gaz à adsorber du fait de la création d'un champ électrique intense dû à la présence d'ions compensateurs de charges dans le milieu poreux.

La suite de ce chapitre propose un bilan des matériaux adsorbants classiquement utilisés dans le domaine de l'adsorption en général et, pour certains, dans le domaine de l'adsorption de gaz rares. Une attention particulière sera portée à la présentation des zéolithes, éléments d'intérêt pour la capture du xénon.

I.4.4.1. Les matériaux poreux classiques

Les solides poreux présentent un intérêt scientifique et technologique important en raison de leur capacité à interagir avec des atomes, des ions et des molécules non seulement à leur surface mais également dans le « bulk » (la masse) du matériau.⁶⁸ Les matériaux sont classés en fonction du diamètre \varnothing de leurs pores parmi les trois catégories des matériaux microporeux ($\varnothing < 2\text{nm}$), des matériaux macroporeux ($\varnothing > 50\text{nm}$) et la gamme intermédiaire des matériaux mésoporeux ($2 < \varnothing < 50\text{nm}$).⁶⁹

1.4.4.1.a. Les Gels de Silice

Les gels de silice ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$) peuvent être obtenus à partir d'un silicate de sodium, d'une solution micellaire de silice ou par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La structure du gel obtenu après polymérisation du réseau est conservée après rinçage et séchage. Les gels de silice peuvent être microporeux ou macroporeux en fonction du mode de préparation. Produits à environ 25000 tonnes par an, ce sont les matériaux les moins répandus parmi ceux cités ici. Ils sont généralement utilisés pour le séchage car ils sont très hydrophiles, ou pour la séparation de composés aromatiques ou le traitement de gaz naturels. L'intérêt de ces matériaux pour l'adsorption des gaz rares n'a jamais été mis en avant.

1.4.4.1.b. Les alumines activées

Les alumines activées sont des matériaux amorphes obtenus à partir d'un oxyde d'aluminium. Comme pour le gel de silice, les alumines sont des matériaux hydrophiles du fait du recouvrement de la surface des pores par les groupements $-\text{OH}$. Ainsi, l'adsorption se fait préférentiellement par liaison hydrogène et interactions avec le dipole « fort » à leur surface. Le séchage est l'application majeure des alumines activées et leur utilisation pour la capture du xénon n'a jamais été identifiée.

1.4.4.1.c. Les Metal Organic Framework

Les MOFs constituent une classe de matériaux plus récente et sont considérés comme des matériaux « ultra poreux », dotés de surfaces spécifiques élevées. D'un point de vue fondamental, les MOFs incarnent le couplage entre la chimie organique et la chimie inorganique, souvent considérées comme incompatibles.⁷⁰ Le grand nombre d'articles scientifiques récemment publiés sur les MOFs témoigne de l'intérêt porté à ces matériaux depuis une vingtaine d'années. La caractéristique principale des MOFs est la combinaison entre les motifs organiques et inorganiques offrant ainsi des possibilités infinies de structures avec des surfaces spécifiques et des tailles de pores diverses. Ainsi, chaque MOF sera développé pour une application donnée en fonction des caractéristiques recherchées. Les utilisations possibles des MOFs ont été largement discutées pour des applications comme la catalyse, le stockage de gaz, la séparation et la purification de gaz.^{71,72,73,74,75,76,77,78,79} Les caractéristiques des MOFs en font des matériaux intéressants pour la capture et la séparation des gaz rares, notamment dans le cadre du développement

de cages avec des tailles proches de celle du xénon permettant de piéger le gaz (augmentation des interactions) et d'effectuer des séparations de taille. Cependant, les MOFs peinent toujours aujourd'hui à trouver leur place dans le monde des applications industrielles. La principale raison est leur faible stabilité. Pour certains MOFs, la présence d'eau dans la plupart des procédés de traitement de gaz (même à l'état de trace) dégrade la structure dès les premiers cycles d'adsorption/désorption. Il apparaît donc difficile d'appliquer ce matériau dans un procédé de traitement des gaz rares issus de l'air.

1.4.4.1.d. Les charbons actifs

Historiquement, les charbons actifs sont les premiers matériaux adsorbants utilisés à grande échelle. Il se fabrique environ 400000 tonnes de charbons actifs par an. Ils sont obtenus par pyrolyse de matières carbonées (souvent végétale) suivie d'un processus d'activation sous vapeur d'eau dans des conditions contrôlées. Ils existent ainsi plusieurs centaines de charbons différents qui diffèrent par leur qualité et les précurseurs de préparation. La majorité des charbons actifs ont des structures extrêmement désordonnées. Ainsi, la distribution de taille de pores dans les charbons est assez large. Caractérisés par de grands volumes poreux et de grandes surfaces spécifiques, qui leurs confèrent de bonnes capacités d'adsorption, les charbons présentent cependant une sélectivité plutôt faible du fait de la large distribution poreuse. Peu coûteux, ils sont néanmoins largement utilisés pour la capture des gaz rares.

1.4.4.1.e. Les zéolithes

Le terme zéolithe (qui signifie littéralement « *pierre qui bout* » en grec) fut introduit pour la première fois par le minéraliste suédois Axel Frederik Crönstedt suite à la découverte de la *stilbite* minérale en 1756.⁸⁰ Aujourd'hui, plus de 200 structures de zéolithes, dont certaines observées dans des matériaux naturels, ont été identifiées par le monde scientifique. L'*International Zeolite Association* attribue à chaque structure un code à trois lettres⁸¹ : LTA (pour Linde Type A), FAU (pour Faujasite), MFI (pour Modernite Framework Inverted), etc.

Les zéolithes sont des aluminosilicates constituées d'un assemblage de tétraèdres de SiO_4 et de AlO_4 reliés les uns aux autres par la mise en commun d'un atome d'oxygène (mise en commun des sommets).⁸² L'arrangement des tétraèdres dans les trois directions de

l'espace génère un réseau de cavités (qui peuvent être connectées ou non) dont la forme et le diamètre varient en fonction de la structure cristalline du matériau (Figure I-11).

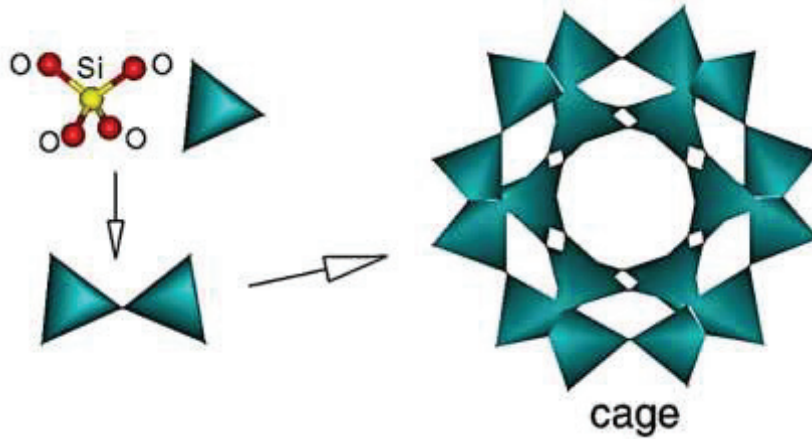


Figure I-11 | Assemblage de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 formant le réseau de zéolithe. D'après [82]

Les zéolithes ont généralement des structures ioniques du fait de la substitution d'un atome de silicium (valence +IV) par un atome d'aluminium (valence +III) qui crée un défaut de charge dans la structure. La charge apportée par le tétraèdre AlO_4^- est compensée par la présence d'un cation Mn^+ (soit un proton, un ion alcalin, un ion alcalino-terreux ou un métal de transition) mobile et interchangeable avec d'autres cations. Les zéolithes sont caractérisées par le rapport entre le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium (appelé rapport Si/Al) qui peut varier de 1 à l'infini. Ainsi, plusieurs compositions de zéolithes isomorphes sont possibles, chacune avec des propriétés différentes en fonction du rapport Si/Al.⁸³ La composition générale des zéolithes est donnée par la formule suivante : $M_{x/n}^{n+} \text{Al}_x \text{Si}_{1-x} \text{O}_2$ (où n est la charge du cation M).

Les zéolithes ont la propriété « intrinsèque » de pouvoir échanger leurs cations « extracharpenes » avec d'autres cations. En conséquence, cette propriété d'échange a été mise à profit dans de nombreuses applications. Le phénomène d'échange peut être utilisé de manière « directe » (applications de types échangeurs d'ions), ou « indirecte » pour modifier les propriétés du matériau (utilisé en adsorption et catalyse). Les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement comme, par

exemple, l'adoucissement de l'eau⁸⁴ ou le traitement des effluents d'origine nucléaire pour la rétention du ^{137}Cs et/ou du ^{90}Sr . Les zéolithes ont par exemple été utilisées en 1979 suite à l'accident nucléaire de Three Mile Island^{85,86} aux Etats-Unis puis plus récemment, suite à l'accident de Fukushima Dai-Ichi en 2011, afin de piéger le césium rejeté en mer.⁸⁷ Le phénomène d'échange peut également être utilisé « indirectement » dans l'optique de modifier les propriétés de la zéolithe afin de l'utiliser comme catalyseur ou adsorbant. Ainsi, l'échange cationique des zéolithes avec certains éléments de transition, notamment l'argent, permet de modifier largement les capacités d'adsorption de celles-ci comme nous le verrons dans cette thèse.

Les zéolithes présentent une porosité importante (qui permet l'insertion de petites molécules au sein du réseau) avec des pores de tailles et de formes homogènes. Cette structure particulière du réseau cristallin confère aux zéolithes de très bonnes propriétés d'adsorption qui en font des matériaux très largement utilisés dans de nombreuses applications industrielles en tant que tamis moléculaires, échangeurs d'ions, catalyseurs ou encore capteurs et séparateurs de gaz, dont l'adsorption des gaz rares.^{88,89} Comme pour les MOFs, les structures différentes des zéolithes permettent de faire une sélection de celles-ci sur la base de différents paramètres dont la taille des pores. Dans le cas de l'adsorption du xénon, la zéolithe qui présente une taille de pore la plus proche du diamètre cinétique du xénon (3,96 Å) est la zéolithe ZSM-5 (type MFI – Modernite Framework Inverted). Ainsi, la majeure partie des travaux de recherche au cours de cette thèse ont été menés à partir de cette structure particulière de type MFI.

1.4.4.2. La zéolithe MFI

Les zéolithes de type MFI sont décrites par la formule chimique générale suivante : $M_n^+ \text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}, m\text{H}_2\text{O}$.

La quantité d'aluminium est généralement faible ($0 < n < 27$ avec une valeur typique de $n \approx 3$). La forme totalement silicique ($n = 0$) est appelée « silicalite-1 ».⁹⁰ La zéolithe utilisée lors de nos travaux est une zéolithe MFI appelée ZSM-5 avec un rapport Si/Al d'environ 12 (soit $n_{\text{Al}} \approx 7$). Le rapport Si/Al joue un rôle important sur la quantité de contre-ions dans la zéolithe et sur l'hydrophobicité de celle-ci. La zéolithe ZSM-5 présente un bon compromis entre ces 2 aspects clés pouvant influencer les capacités

d'adsorption. Les zéolithes de type MFI sont généralement composées de cristallites dont la dimension et la forme varient suivant les conditions de synthèse.^{91,92} La maille élémentaire de la zéolithe MFI peut être décrite à partir d'unités de construction secondaires, notées SBU (Secondary Building Units), qui servent de références pour classer et décrire les différentes structures de zéolithes. Dans le cas des zéolithes MFI, la structure est définie à partir d'un arrangement de six tétraèdres de types SBU 5-1 (Figure I-12 (a)). Ces groupements SBU 5-1 s'arrangent pour former des unités structurales de type pentasil). L'association de ces unités forme des chaînes qui s'ordonnent entre elles pour former un réseau de couches de tétraèdres (Figure I-12 (b)).^{93,94,95,96}

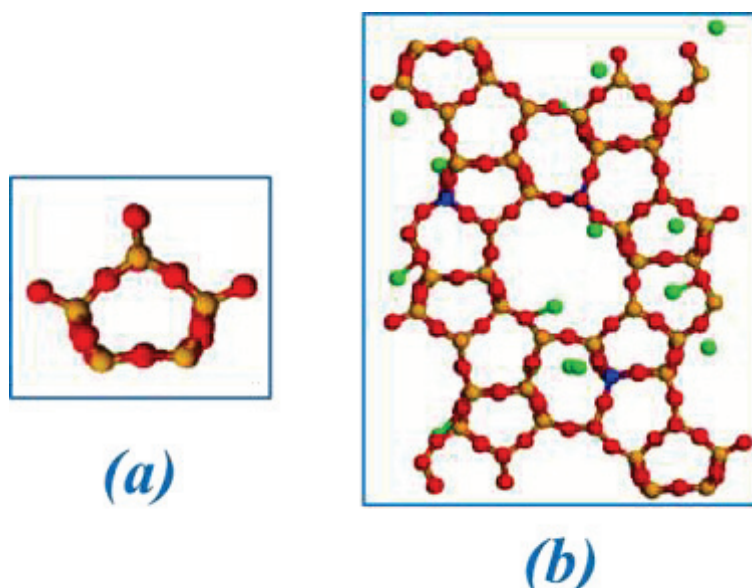


Figure I-12 | Motifs de base et assemblages constituant la structure 3D d'une zéolithe MFI.

D'un point de vue structural, l'arrangement des couches de réseaux génère une microporosité particulière avec deux types de canaux interconnectés :⁹⁴ (1) les canaux droits, avec une ouverture à 10 atomes de dimension $5,3 \times 5,6 \text{ \AA}$ et (2) les canaux sinusoïdaux, perpendiculaires aux canaux droits, avec une ouverture elliptique à 10 atomes de dimension $5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$.

1.4.4.3. Adsorption des gaz rares dans des microporeux

Les microporeux de types charbon et les zéolithes sont les matériaux les plus utilisés pour l'adsorption en général et également pour l'adsorption des gaz rares. Les procédés mis en place dans le réseau SSI pour la surveillance des essais nucléaires mettent en jeu ces deux types de matériaux.

Adsorbants majoritairement étudiés pour l'adsorption des gaz rares, les charbons actifs ont montré des capacités d'adsorption intéressantes pour la capture des gaz tels que le radon^{97,98,99,100} ou le xénon.^{101,102,103,104} Ces adsorbants sont largement utilisés dans les procédés de traitement et de mesure des gaz rares du réseau SSI, dont le procédé SPALAX.¹⁰⁵ L'adsorption du xénon dans les charbons actifs a été souvent étudiée, via des isothermes d'adsorption et/ou des courbes de perçage, mais très peu de données sont accessibles sur les chaleurs d'adsorption. Munakata et *al.* ont estimé une chaleur d'adsorption du xénon dans un charbon actif de l'ordre de 28 kJ/mol. Les charbons actifs sont des matériaux dont les performances sont sensibles à l'environnement et aux conditions d'utilisations. Scarpitta et *al.* ont montré que les capacités d'adsorption du xénon sur des charbons actifs étaient, par exemple, affectées par la présence d'eau.¹⁰⁶ La vapeur d'eau, présente dans l'air, se condense dans la matrice et réduit la surface accessible.¹⁰⁷ Dong Jin Suh et *al.* ont étudié l'adsorption du xénon, par RMN du ¹²⁹Xe, dans un charbon actif totalement amorphe et ont montré l'influence de la taille des pores sur l'adsorption.¹⁰⁸ L'utilisation des charbons actifs est souvent limitée par leur faible tenue en température du fait du risque d'oxydation dans l'air. De plus, les chaleurs d'adsorption (interactions gaz – réseau carboné) sont généralement plus faibles dans le cas des charbons actifs par rapport à d'autres matériaux comme les zéolithes.

Les MOFs sont « le matériau » le plus étudié ces dernières années pour la capture et la séparation du xénon. Les études ont montré, pour certains MOF, des résultats intéressants avec des performances supérieures aux charbons actifs et à certaines zéolithes. Certaines MOFs ont également permis de mettre en évidence un phénomène dit de « respiration » lors de l'adsorption du xénon. En effet, les premiers atomes adsorbés induisent une contrainte au matériau dont les pores se contractent pour emprisonner les molécules (une transition de phase est observée).¹⁰⁹ A partir d'une pression partielle de xénon donnée, les pores s'élargissent pour revenir vers la phase initialement stable permettant une

adsorption secondaire.¹¹⁰ Cependant, la majeure partie des études est encore peu aboutie et, contrairement aux charbons actifs ou aux zéolithes, les connaissances concernant la stabilité et la robustesse du matériau sont moins approfondies.

Les zéolithes ont été largement étudiées pour l'adsorption des gaz rares depuis plus de 40 ans, notamment l'influence du cation compensateur de charge sur les capacités d'adsorption de celle-ci. L'échange du cation d'une zéolithe a pour conséquence principale d'en modifier les propriétés physico-chimiques, ce qui va avoir un impact direct sur les capacités d'adsorption du matériau. Les premières publications montraient que les capacités d'adsorption des zéolithes diminuaient lorsque le rayon atomique du contre-ion augmentait. Ce phénomène, dû à un encombrement stérique, est surtout vrai dans le cas de l'adsorption de grosses molécules telles que des hydrocarbures.¹¹¹ Concernant l'adsorption de gaz rares, une approche différente du problème est en jeu. Dans ce cas, les atomes de gaz sont plus petits et les effets stériques ont moins d'influence. Néanmoins, les gaz comme le krypton, le xénon et le radon présentent plus ou moins d'électrons et leurs attractions avec d'autres atomes sont d'autant plus fortes que ceux-ci sont polarisables. Choudhary et *al.* ont étudié l'adsorption de l'argon dans une zéolithe NaX et CaX, et ont suggéré que les différences majeures observées étaient dues à des interactions spécifiques du gaz avec le champ électrique créé par le cation.¹¹² Une large gamme d'éléments du tableau périodique, des alcalins et alcalino-terreux^{113,114,115} aux éléments de transition,^{116,117} a été introduite avec succès dans les zéolithes. Dès les premières recherches, de nombreux auteurs ont montré que le xénon avait une forte interaction avec les zéolithes échangées à l'argent. Une étude permettant de faire un bilan de l'état actuel des connaissances dans le domaine de l'adsorption des gaz rares sur des zéolithes dopées à l'argent est réalisée en introduction du chapitre résultat sur la caractérisation des phénomènes d'adsorption dans les zéolithes dopées à l'argent (Chapitre IV).

Depuis quelques années, la simulation moléculaire occupe une place de choix dans l'étude des phénomènes d'adsorption dans les matériaux poreux. Les méthodes de simulation actuelles permettent de décrire l'adsorption et la diffusion des gaz dans les zéolithes de manière de plus en plus précise.

I.5. Intérêt de la simulation numérique pour modéliser l'adsorption

La simulation est devenue, ces dernières années, un outil très performant et souvent indispensable dans la plupart des domaines de recherche, notamment dans l'industrie pétrochimique et du gaz,^{118,119} du fait de la progression rapide de la puissance des ordinateurs et des codes de calculs. Le nombre croissant de publications dans le domaine de l'adsorption mettant en jeu des principes de modélisation témoigne de l'intérêt porté à ces nouvelles techniques.¹²⁰ L'intérêt de la simulation est de pouvoir, par le calcul, soit (1) déterminer des données inaccessibles par l'expérience, soit (2) obtenir/prédire des données plus rapidement que par l'expérience. La simulation permet de s'affranchir des problèmes liés à la mise en œuvre d'expériences souvent complexes. De plus, la simulation permet d'accéder à des observables microscopiques difficilement accessibles et interprétables par l'expérience.

Il existe différents types de méthodes de simulation permettant d'étudier les phénomènes physico-chimiques à différentes échelles. L'étude d'un système physico-chimique nécessite au préalable de choisir la méthode appropriée aux observables recherchés. A l'échelle atomique, la simulation repose sur des principes quantiques. Parmi les méthodes quantiques se trouvent, les méthodes *ab-initio* (Hartree-Fock et méthodes perturbatives),¹²¹ DFT (Density Functionnal Theory)¹²² et semi-empiriques. La principale limitation de ces techniques est la taille des systèmes que l'on peut étudier. Ces méthodes sont généralement utilisées pour étudier la formation/destruction de liaisons chimiques, qui nécessitent la prise en compte de la structure électronique du système.¹²³ Elles sont également utilisées pour estimer des données telles que les potentiels d'interactions entre les gaz qui seront ensuite introduites dans des modèles à plus grandes échelles pour l'étude des phénomènes d'adsorption.

L'étude des phénomènes d'adsorption se fait généralement par des méthodes de simulation dites « classiques », de type Monte-Carlo (MC) ou de dynamique moléculaire (DM).^{124,125,126} Ces méthodes permettent de décrire la structure des zéolithes et d'étudier les phénomènes d'adsorption (par simulation Monte-Carlo) ou le transport de molécules dans la zéolithe (dynamique moléculaire). Ces techniques ont été utilisées dans notre cas

pour l'étude de l'adsorption et de la diffusion des gaz rares dans la zéolithe. La simulation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique a été utilisée pour prédire les phénomènes d'adsorption. C'est une méthode stochastique permettant de simuler un système de volume constant en équilibre avec un réservoir infini de molécules qui impose le potentiel chimique et la température au système. L'isotherme d'adsorption est donnée par la moyenne d'ensemble du nombre de molécules adsorbées dans la matrice en fonction de la pression P . De plus, cette méthode permet également de calculer la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} à partir des fluctuations sur le nombre de molécules et l'énergie du système. Les systèmes en équilibre prédits par la simulation Monte-Carlo, sont ensuite utilisés pour étudier par dynamique moléculaire la diffusion des gaz dans les pores. La dynamique moléculaire a pour but de simuler les trajectoires des molécules d'un système en fonction du temps selon l'équation de Newton.

I.6. Conclusions

Devant le nombre croissant d'essais nucléaires et le risque de prolifération de cette arme atomique, la communauté internationale a mis en place différents traités dans le but d'en limiter son expansion. A ce jour, la lutte contre la prolifération de l'arme atomique est contrôlée par deux traités majeurs qui sont le Traité de Non-Prolifération de l'arme nucléaire (TNP) et le Traité d'Interdiction Complète des Essais nucléaires (TICE). Ce dernier n'est pas encore entré en vigueur mais un système de surveillance capable de vérifier le respect du traité en détectant un essai nu est déjà en cours d'installation. La seule technologie permettant de certifier le caractère nucléaire d'une explosion est l'analyse des produits de fission et d'activation, dont les gaz rares comme le xénon.

Les systèmes d'analyse du xénon, dont le système français nommé SPALAX, embarque des technologie d'adsorption/désorption sur des matériaux poreux afin de pouvoir extraire le xénon de l'air, le concentrer et le purifier pour améliorer sa détection. Les matériaux utilisés doivent présenter de bonnes capacités d'adsorption afin de limiter la dimension du système, et une bonne sélectivité afin de pouvoir séparer le xénon du radon (dont les descendants perturbent la bonne détection des isotopes radioactifs du xénon). Le développement d'adsorbant très spécifique pour l'adsorption du xénon présente un intérêt technologique pour d'autres applications telles que (1) la production de xénon pur en

alternative à la distillation cryogénique, (2) le retraitement des effluents gazeux des usines de retraitement des combustibles nucléaires, et (3) le retraitement des gaz rejetés par les usines de production d'isotopes médicaux afin de diminuer le bruit de fond ambiant en xénon radioactif et améliorer la détection des systèmes de surveillance.

La comparaison des récents travaux de la communauté scientifique sur la capture des gaz rares dans les charbons actifs, les MOFs ou encore les zéolithes montre que le développement de zéolithes dopées à l'argent présente un réel enjeu technologique pour nos applications. Au début de cette thèse, un article de Kuznicki¹²⁷ et une étude préliminaire CEA-IRCELyon avaient montré que l'insertion d'argent dans les zéolithes permettait d'augmenter grandement la capacité d'adsorption du xénon dans le domaine des basses concentrations (1 à 1000 ppm). Cependant, il restait de nombreux inconnus :

- Nature de l'argent introduit
- Nature et nombre de sites d'adsorption
- Performance de la séparation dans un procédé TSA, incluant les différences sélectivités Rn/Xe, Kr/Xe, la compétition avec le gaz diluant N₂, la régénérabilité, ...

Du fait de ces nombreux inconnus, il n'était alors pas envisageable de prédire les performances d'un procédé TSA à base de zéolithe « dopée » à l'argent.

Références bibliographiques

- (1) Image issue du site du *Los Alamos Study Group*, <http://www.lasg.org/index.htm>, Juillet 2015.
- (2) Image issue du site <https://www.revealnews.org/episodes/nuclear-bomb-industry-booming/>, juillet 2015.
- (3) PTBT, *Treaty Banning Nuclear Weapon Test in the Atmosphere, in Outer Space and Under Water (also alled Partial Test Ban Treaty or Limited Test Ban Treaty)*, http://www.un.org/disarmament/WMD/Nuclear/pdf/Partial_Ban_Treaty.pdf, **1963**.
- (4) NPT, *Declaration dated 6 April 1995 by France, the Russian Federation, the United Kingdom of Great Britain and Northern Ireland and The United States of America in Connection with the Treaty on the Non-Proliferation of Nuclear Weapons*, NPT/conf.1995/20, **1995**.
- (5) CTBT, Comprehensive Nuclear-Test Ban Treaty, https://www.ctbto.org/fileadmin/content/treaty/treaty_text.pdf, juillet **2015**.
- (6) Hwang, S. C.; Lein, R. D.; Morgan, D. A. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, Hoboken, Wiley, 5th ed., **2005**.
- (7) <http://nuclearweaponarchive.org/Usa/Tests/Castle.html>, **juillet 2015**.
- (8) <http://www.ctbto.org/nuclear-testing/history-of-nuclear-testing/nuclear-testing-1945-today/>, **Juin 2015**.
- (9) Renaud, P. *Les essais atmosphériques d'armes nucléaires*, Fiche Informations IRSN (Institut de Radioprotection et Sureté Nucléaire), **2008**.
- (10) Les essais nucléaires français, sous la direction d'Yves Le Baut, *Bruylant* **1996**, p. 37.
- (11) Fisher, G. L'Interdiction Partielle des Essais Nucléaires. *AFDI* **1963**, 3-34.
- (12) TTBT, Threshold Test Ban Treaty, <http://dosfan.lib.uic.edu/acda/treaties/ttbt1.htm>, **Juillet 2015**.

- (13) CBTO Preparatory Commission, *CBTO World Map*, <http://www.ctbto.org/map/>, **Janvier 2012**
- (14) Saey, P. R. J. et al. A Long Distance Measurement of Radioxenon in Yellowknife, Canada, in Late October 2006. *Geophys. Res. Lett.* **2007**, 34 (20).
- (15) Ringbom, A. et al. Radioxenon Detections in the CTBT International Monitoring System Likely Related to the Announced Nuclear Test in the North Korea on February 12, 2013. *J. Environ. Radioact.* **2014**, 128, 47-63.
- (16) De Geer, L.-E. Radionuclide Evidence for Low-Yield Nuclear Testing in North Korea in April/May 2010. *Sci. Glob. Secur.* **2012**, 20, 1-29.
- (17) Zhang, M.; Wen, L. Seismological Evidence for a Low-Yield Nuclear Test on 12 May 2010 in North Korea. *Seismol. Res. Lett.* **2015**, 86, 1-8.
- (18) Brumfiel, G. Isotopes Hint at North Korean Nuclear Test. *Nature News* **2012**, doi:10.1038/nature.2012.9972.
- (19) Bowyer, T. W. et al. Detection and Analysis of Xenon Isotopes for the Comprehensive Nuclear-Test-Ban Treaty International Monitoring System. *J. Environ. Radioact.* **2002**, 59, 139-151.
- (20) Kalinowski, M. B. et al. The Complexity of CTBT Verification, Taking Noble Gas Monitoring as an Example. *Complexity* **2008**, 14, 89-99.
- (21) Sullivan J. D. The comprehensive test ban treaty. *Physics Today* **1998**, 151, 23.
- (22) Dhalman, O.; Mackby, J.; Mykkeltveit, S., Haak, H. *Detect and Deter: Can Countries Verify the Nuclear Test Ban?*, Springer, **2011**.
- (23) Deschamps, A. Yves Rocard ou le dernier des Mohicans. *Revue de l'Electricité et de l'Electronique* **2013**, 5, 110-116.
- (24) <http://www.ctbto.org/press-centre/press-releases/2013/russian-fireball-largest-ever-detected-by-ctbtos-infrasound-sensors/>, **2013**, visité en Juin 2015.

- (25) Le Pichon, A.; Ceranna, L.; Pilger, C.; Mialle, P.; Brown, D.; Herry, P.; Brachet, N. The 2013 Russian Fireball Largest Ever Detected by CTBTO Infrasound Sensors. *Geophys. Res. Lett.* **2013**, *40*, 3732-3737.
- (26) <http://www.ctbto.org/press-centre/press-releases/2013/on-the-ctbtos-detection-in-north-korea/>, publié en **2013**, consulté en Juin 2015.
- (27) Carrigan, C. R.; Heinle, R. A.; Hudson, G. B.; Nitao, J. J.; Zucca, J. J. Trace Gas Emissions on Geological Faults as Indicators of Underground Nuclear Testing. *Nature* **1996**, *382*, 528-531.
- (28) De Geer, L.-E. Atmospheric Radionuclide Monitoring: A Swedish Perspective, in: E.S. Husebye and A.M. Dainty (eds.), *Monitoring a Comprehensive Test Ban Treaty*, **1996**, 157-177, Kluwer Academic Publishers.
- (29) Auer, M. Experiences and challenges in deploying monitoring equipment in a global network: high sensitivity radionuclide measurement, Preparatory Commission for the CTBTO, **2011**.
- (30) Hirose, K. 2011 Fukushima Dai-ichi Nuclear Power Plant Accident: Summary of Regional Radioactive Deposition Monitoring Results. *J. Environ. Radioact.* **2012**, *111*, 13-17.
- (31) Yoshida, N.; Takahashi, Y. Fukushima Dai-Ichi: Land-Surface Contamination by Radionuclides from the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant Accident. *Elements* **2012**, *8*, 201-206.
- (32) Le Petit, G. et al. Analysis of Radionuclide Releases From the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant Accident, Part I. *Pure Appl. Geophys.* **2014**, *171*, 629-644.
- (33) Achim, P. et al. Analysis of Radionuclide Releases From the Fukushima Dai-Ichi Nuclear Power Plant Accident, Part II. *Pure Appl. Geophys.* **2014**, *171*, 645-667.
- (34) Saey, P. R. J. Ultra-Low-Level Measurements of Argon, Krypton and Radon for Treaty Verification Purposes. *ESARDA Bull* **2007**, *36*, 42-56.
- (35) CTBTO Preparatory Commission, *Noble gas monitoring Handbook*, Version 1.0, **2003**.

- (36) Saey, P. R. J., *Radionuclides in the Environnement*, Edited by David. A. Atwood, Ed. John Wiley & Sons, **2010**.
- (37) England and Rider, *Evaluation and Compilation of Fission Product Yields*, Los Alamos National Laboratory, **1994**.
- (38) Alvarez, L. W. *Alvarez: Adventures of a physicist*, Alfred p. Sloan Foundation Series, Basic Books, New York, **1987**.
- (39) Beck, H. L.; Bennet, B. G. Historical Overview of Atmospheric Nuclear Weapons Testing and Estimates of Fallout in the Continental United States. *Health Phys.* **2002**, *82*, 591-608.
- (40) Feely, H. W.; Katzman, D.; Seitz, H.; Davidson, B.; Friend, J. P. Final Report on Project Stardust, Defense Atomic Support Agency, Washington, DC, **1967**.
- (41) O'brien, D. *Fifty Year Commemorative History of Long Range Detection: The Creation, Development and Operation of the United States Atomic Energy Detection System*, HQ Air Force Technical Applications Center, Patrick Air Force Base, FL, **1997**.
- (42) Bowyer, T. W.; Kephart, R.; Eslinger, P. W.; Friese, J. I.; Miley, H. S.; Saey, P. R. J. Maximum reasonable radioxenon releases from medical isotope production facilities and their effect on monitoring nuclear explosions. *J. Environ. Radioact.* **2013**, *115*, 192-200.
- (43) Stohl, A. et al. Xenon-133 and Cesium-137 releases into the atmosphere from the Fukushima Dai-ichi nuclear power plant: determination of the source term, atmospheric dispersion, and deposition. *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* **2011**, *11*, 28319–28394.
- (44) Kalinowski, M. B. et al. Discrimination of Nuclear Explosions against Civilian Sources Based on Atmospheric Xenon, *Pure Appl. Geophys.* **2010**, *167*, 517–539.
- (45) Firestone R. B, Shirley V.S, *Table of isotope*, eighth ed., John Wiley & Sons, Inc, Vol.1, **1996**, New-York.
- (46) Dubasov, Y. V. et al. The APIKC-01 Automatic Facility for Measuring Concentrations of Radioactive Xenon Isotopes in the Atmosphere. *Instrum. Exp. Tech.* **2005**, *48*, 373–379.

- (47) Prelovskii, V. V.; Kazarinov, N. M.; Donets, A. Y.; Popov, V. Y.; Popov, I. Y.; Skirda, N. V. The ARIX-03F Mobile Semiautomatic Facility for Measuring Low Concentrations of Radioactive Xenon Isotopes in Air and Subsoil Gas. *Instrum. Exp. Tech.* **2007**, *50*, 393–397.
- (48) Ringbom, A.; Larson, T.; Axelsson, A.; Elmgren, K.; Johanson, C. SAUNA – a System for Automatic Sampling, Processing and Analysis of Radioactive Xenon. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A* **2003**, *508*, 542-553.
- (49) Fontaine, J. P.; Pointurier, F.; Blanchard, X.; Taffary, T. Atmospheric xenon radioactive isotope monitoring, *J. Environ. Radioact.* **2004**, *72*, 129-135.
- (50) Gregg, S. T.; Sing, K. *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2nd Ed. Academic Press, London, **1977**.
- (51) Kayser, H. *Wied Ann.* **1881**, *14*, 451.
- (52) Barrer, R. M. Specificity in Physical Sorption. *J. Colloid Interf. Sci.* **1966**, *21*, 415-434.
- (53) Kiselev, A. V. Non-Specific and Specific Interactions of Molecules of Different Electronic Structures with Solid Surfaces. *Disc. Far. Soc.* **1965**, *40*, 205-218.
- (54) Gibbs, J. W. *Collected Works*. Yale University Press, New Haven, Conn., **1928**.
- (55) DeBoer, J. H. *The dynamical Character of Adsorption*, 2nd ed. Oxford Press. London, **1968**.
- (56) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- (57) Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.

- (58) Hartzog, D. G.; Siscar, S. Sensivity of PSA Process Performance to Input Variables. *Adsorption*, **1995**, *1*, 133-151.
- (59) Siscar, S.; Mohr, R.; Ristic, C.; Bao, M. B. Isosteric Heat of Adsorption : Theory and Experiment. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6539-6546.
- (60) Gravelle, P. C. Methods for the Determination of Heats of Adsorption. *J. Therm. Anal.* **1978**, *14*, 53-77.
- (61) Solinas, V.; Ferino, L. Microcalorimetric Characterization of Acid-Basis Catalysts. *Catalysis Today*, **1998**, *41*, 179-189.
- (62) Einsenschtz, R.; London, F. Über das Verhältnis der Van Der Waalsschen Kräfte zu den Homöopolaren Bindungskräften. *Z. Phys.* **1930**, *60*, 491-527.
- (63) London, F. Zur Theorie und Systematik der Molekularkräfte. *Z. Phys.*, **1930**, *63*, 245-279.
- (64) De Boer, J. H. *Adsorption phenomena*, in *Advances in catalyst*, Academic Press, **1956**.
- (65) Ahlrichs, R. Convergence Properties of the Intermolecular Force Series (1/Rexpansion). *Theor. Chim. Acta*, **1976**, *41*, 7-15.
- (66) Longuet Higgins, H. C. The Electronic States of Composite Systems. *Proc. R. Soc. A*, **1956**, *235*, 537-543.
- (67) Drain, L. E.; Morrison, J. A. Thermodynamic Properties of Nitrogen and Oxygen Adsorbed on Rutile. *Trans. Faraday Soc.*, **1953**, *49*, 654-673.
- (68) Davies, M. E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature* **2002**, *417*, 813-821.
- (69) Rouquerol, J. et al.. Recommendations for the Characterization of Porous Solids. *Pure and Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739 - 1758.
- (70) Zhou, H-C.; Long, J. R.; Yaghi, O. M. Introduction to Metal-Organic Frameworks. *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 673-674.

- (71) Ertl, G.; Knözinger, H.; Schüth, F.; Weitkamp, J. *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Volume 1. Weinheim: Wiley-VCH. **2008**
- (72) Czaja, A. U.; Trukhan, N.; Müller, U. Industrial applications of metal–organic frameworks. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, 38, 1284-1293.
- (73) Ma, S.; Zhou, H-C. Gas storage in porous metal–organic frameworks for clean energy applications. *Chem. Commun.* **2010**, 46, 44.
- (74) Morris, R E.; Wheatley, P. S. Gas Storage in Nanoporous Materials. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 4966-4981.
- (75) Collins, D. J.; Zhou, H-C. Hydrogen storage in metal–organic frameworks. *J. Mater. Chem.* **2007**, 17, 3154-3160.
- (76) Eberle, U.; Felderhoff, M.; Schüth, F. Chemical and Physical Solutions for Hydrogen Storage. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 6608-6630.
- (77) Farrusseng, D.; Aguado, S.; Pinel, C. Metal–Organic Frameworks: Opportunities for Catalysis. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2009**, 48, 7502-7513.
- (78) Corma, A.; García, H.; Llabrés, I.; Xamena, F. X. Engineering Metal Organic Frameworks for Heterogeneous Catalysis. *Chem. Rev.*, **2010**, 110, 4606-4655.
- (79) Qiu, S.; Zhu, G. Molecular engineering for synthesizing novel structures of metal–organic frameworks with multifunctional properties. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, 253, 2891-2911.
- (80) Crönstedt, A. F. Natural Zeolite and Minerals. *Svenska Vetenskaps Akademiens Handlingar Stockholm*, **1756**, 17, 120.
- (81) Baerlocher, C.; Meier, W. M.; Olson, D. H. *Atlas of Zeolite Framework Types*, Elsevier Science, **2001**.
- (82) <http://www.bza.org/zeolites/>, rubrique Zeolites. **2015**.
- (83) Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves Structure Chemistry and Use*, John Wilay & Sons, New York, **1974**.

- (84) Upadek, H.; Kottwitz, B.; Schreck, B. Zeolites and Novel Silicates as raw Materials for Detergents. *Tenside, Surfactants, Deterg.* **1996**, *33*, 385-392.
- (85) Hofstetter, K. J.; Hitz, C. G. The Use of the Submerged Demineralizer System at Three Mile Island. *Sep. Sci. Technol.* **1983**, *18*, 1747-1764.
- (86) Komameni, S.; Roy, R. Alternative Radwaste Solidification Route for Three Mile Island Wastes. *J. Am. Ceram. Soc.* **1982**, *65*, C-198.
- (87) Brumfiel, G.; Cyranoski, D. Fukushima Deep in Hot Water. *Nature* **2011**, *474*, 135-136.
- (88) Sie, S. T. Past, Present and Future Role of Microporous Catalysts in the Petroleum Industry. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1994**, *85*, 587-631.
- (89) Corma, A. State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalyst. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298-312.
- (90) Flanigen, E. M.; Bennett, J. M.; Grose, R. W.; Cohen, J. P.; Patton, R. L.; Kirchner, R. M.; Smith, J. V. Silicalite, a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve. *Nature* **1978**, *271*, 512-516.
- (91) Suzuki, I.; Namba, S.; Yashima, T. Determination of External Surface Area of ZSM-5 Type Zeolite. *J. Catal.* **1983**, *81*, 485-488.
- (92) Phiriyawirut, P.; Magaraphan, R.; Jamieson, A. M.; Wongkasemjit, S. Morphology Study of MFI Zeolite Synthesized Directly from Silatrane and Alumatrane via the Sol-Gel Process Microwave. *Mesoporous and Microporous Mater.* **2003**, *64*, 83-93.
- (93) Barrer, R.M. Chemical Nomenclature and Formulation of Compositions of Synthetic and Natural Zeolites. *Pure Appl. Chem.* **1979**, *51*, 1091-1100.
- (94) Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L. Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM5. *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2238-2243.
- (95) Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L.; Olson, D. H.; Meier, W. M. Structure of Synthetic Zeolite ZSM-5. *Nature*, **1978**, *272*, 437-438.

- (96) Van Bekkum, H.; Flaningen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C. *Introduction to zeolites science and practice*, 2nd Revised edition, Elsevier Science, **2003**.
- (97) Cohen, B. L.; Cohen, E. S. Theory and Practice of Radon Monitoring with Charcoal Adsorption. *Health Phys.* **1983**, *45*, 501-508
- (98) George, A. C. Passive Integrated Measurement of Indoor Radon Using Activated Carbon. *Health Phys.* **1984**, *46*, 867-872.
- (99) Prichard, H. M.; Mariem, K. A Passive Diffusion ^{222}Rn Sampler Based on Activated Carbon Adsorption. *Health Phys.* **1985**, *48*, 797-803.
- (100) Cohen, B. L.; Nason, R. A Diffusion Barrier Charcoal Adsorption Collector for Measuring Rn Concentrations in Indoor Air. *Health Phys.* **1986**, *50*, 457-463.
- (101) Bolmsjö, M. S.; Persson, B. R. R. Factors Affecting the Trapping Performance of Xenon Holdup-Filters in Nuclear Medicine Applications. *Med. Phys.* **1982**, *9*, 96-105.
- (102) Bolmsjö, M. S.; Persson, B. R. R. A New Instrument for Survey Monitoring of Airborne Xenon-133. *Phys. Med. Biol.* **1982**, *27*, 861-866.
- (103) Underhill, D. W. The Adsorption of Argon, Krypton and Xenon on Activated-Charcoal. *Health Phys.* **1996**, *71*, 160-166.
- (104) Lungu, C.; Underhill, D. The Effect of moisture on the Adsorption of Xenon by Activated Carbon. *Health Phys.* **1999**, *77*, 298-302.
- (105) Fontaine, J. P.; Pointurier, F.; Blanchard, X.; Taffary, T. Atmospheric Xenon Radioactive Isotope Monitoring. *J. Environ. Radioact.* **2004**, *72*, 129-135.
- (106) Scarpitta, S. C.; Harley, N. H. Adsorption and Desorption of Noble Gases on Activated Charcoal: I. ^{133}Xe Studies in a Monolayer and Packed Bed. *Health Phys.* **1990**, *59*, part. I, 383-392.
- (107) Scarpitta, S. C.; Harley, N. H. Adsorption and Desorption of Noble Gases on Activated Charcoal: I. ^{222}Rn Studies in a Monolayer and Packed Bed *Health Phys.* **1990**, *59*, part. II, 393-404.

- (108) Suh, D. J.; Park, T. J.; Ihm, S. K.; Ryoo, R. ^{129}Xe NMR Spectroscopy of Xenon Gas Adsorbed on Amorphous Carbon. *J. Phys. Chem.* **1991**, 95, 3767-3771.
- (109) Boutin, A. et al. Breathing Transitions in MIL-53(Al) Metal-Organic Framework Upon Xenon Adsorption. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8314-8317.
- (110) Neimark, A. V.; Coudert, F.-X.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. Stress-Based Model for the Breathing of Metal-Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 445-449.
- (111) Wu, P.; Debebe, A.; Ma, Y. Adsorption and Diffusion of C6 and C8 Hydrocarbons in Silicalite. *Zeolites* **1983**, 3, 118-122.
- (112) Choudhary, N. V.; Jasra, R. V.; Bhat, S. G. T. Adsorption of Binary Mixture of N_2 , O_2 , and Ar in zeolite NaCaX. In *Zeolites and Related Microporous Material: State of Art Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, 84, 1247-1254.
- (113) Harlfinger, R.; Hoppach, D.; Quaschilk, U.; Quitzsch, K. Adsorption of C4 hydrocarbons on X-zeolites containing Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ and Cs^+ cations. *Zeolites* **1983**, 3, 123-128.
- (114) Joshi, U. D.; Joshi, P. N.; Tamhankar, S. S.; Joshi, V. V.; Shiralkar, V. P. Adsorption Behavior of N_2 , Water, C6 Hydrocarbons, and Bulkier Benzene Derivative (TMB) on Na-Zeolites and its K^+ , Rb^+ , and Cs^+ Exchanged Analogues. *J. Colloid Interface. Sci.* **2001**, 235, 135-143.
- (115) Karge, H. G.; Beyer, H. K. Introduction of Cations into Zeolites by Solid-State Reaction. *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1991**, 69, 43-64.
- (116) Kucherov, A. V.; Slinkin, A. A. Introduction of Cr(V), Mo(V) and V(IV) Ions in Cationic Positions of High-Silica Zeolites by a Solid-State Reaction. *Zeolites*, **1987**, 7, 38-42.
- (117) Öhman, L.; Ganemi, B.; Bjornborn, E.; Rahkamaa, K.; Keiski, R.; Paul, J. Catalyst Preparation Through Ion-Exchange of Zeolite Cu-, Ni-, CuNi- and CuPd- ZSM-5. *Mat. Chem. Phys.* **2002**, 73, 263-267.

- (118) Ungerer, P.; Nieto-Draghi, C.; Lachet, V.; Wender, A.; di Lella, A.; Boutin, A.; Rousseau, B.; Fuchs, A. H. Molecular simulation applied to fluid properties in the oil and gas industry. *Mol. Sim.* **2007**, *33*, 287-304.
- (119) Ungerer, P.; Tavitian, T.; Boutin A. *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gaz Industry*, Ed. TECHNIP, **2005**.
- (120) Van de Graaf, B.; Lan Njo, S.; S., S. K., *Introduction to zeolite Modelling. In Reviews in computational Chemistry*, Lipkowitz, K. B.; Boyd, D. B., Eds. Wiley-VCH, John Wiley and Sons: New York, **2000**; Vol. 14.
- (121) Cramer, C. J. *Essentials of Computational Chemistry*, New York, John Wiley & Sons, Ltd., **2002**.
- (122) Parr, R. G.; Yang, W. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*, New York: Oxford University Press, **1989**.
- (123) Levine, I. N. *Quantum Chemistry*, Englewood Cliffs, Prentice Hall, 7th ed., **2013**.
- (124) Cheetham, A. K.; Gale, J. D., *Computer Simulation of the Structure, Thermochemistry and Dynamics of Adsorbed Molecules in Zeolites and Related Catalysts. In Computer Modeling of structure and Reactivity of Zeolites*, C. R. A. Catlow, Ed. Academic Press: London, **1992**, 63-78.
- (125) Demontis, P. F.; Suffritti, G. *Molecular Dynamics Studies on Zeolites. In Computer Modeling of Structure and Reactivity of Zeolites*, C. R. A. Catlow, Ed. Academic Press: London, **1992**, 79-132.
- (126) Frenkel, D.; Smit, B., *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press: London, **1996**.
- (127) Kuznicki, S. M.; Anson, A.; Koenig, A.; Kuznicki, T. M.; Haastrup, T. Xenon Adsorption on Modified ETS-10. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1560–1562.

Chapitre II

Outils nécessaires à la réalisation des études



II. Outils nécessaires à la réalisation des études

II.1. Techniques Expérimentales

II.1.1. Echange cationique de la zéolithe

L'introduction de métaux dans les matériaux adsorbants peut intervenir de deux manières. Soit par un processus de dopage, auquel cas, le métal est déposé dans le matériau adsorbant. Soit par échange cationique lorsque le matériau le permet. Les zéolithes ont la propriété de pouvoir échanger leurs cations compensateurs de charge.¹ L'intérêt de cette technique est : (1) la simplicité de mise en œuvre et (2) la connaissance du taux de métal théoriquement échangeable.



Figure II-1 | Photographies des différentes étapes de préparation de la zéolithe échangée à l'argent. (De gauche à droite) Le réacteur de 5L thermostaté permettant de préparer environ 500g de zéolithe dopée à l'argent. Le système de filtration sur fiole à vide. La pastilleuse et la tamiseuse permettant de mettre en forme la zéolithe après séchage au four à 90°C. Puis, l'étape finale de calcination sous flux d'azote 6.0 à 400°C permettant d'obtenir la zéolithe Ag@ZSM-5 prête à l'emploi.

L'échange cationique à l'argent est réalisé à partir d'une zéolithe commerciale de Na-ZSM-5 (société Zeolyst, nom commercial : Na-PZ-2/25). La zéolithe est mise en suspension dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 (Alfa Easar) avec un excès molaire d'argent (environ 70 fois plus que la quantité théoriquement nécessaire) afin d'obtenir un échange cationique total entre le sodium et l'argent (Figure II-1). Le mélange est agité à 80°C pendant 4h, puis filtré sur fiole à vide et lavé abondamment à l'eau. La poudre est ensuite séchée à 90°C dans une étuve sous air puis mis en forme par

successions de pastillage/broyage/tamissage pour l'obtention d'une granulométrie comprise entre 300 et 500 μm . L'étape finale consiste en une stabilisation thermique du matériau à 400°C sous un flux d'azote (Air products, qualité 6.0) pendant 4h. Dans le procédé SPALAX, la température de régénération des adsorbants est d'environ 300 – 350°C. Ainsi, afin d'éviter une modification du matériau dans le procédé lors de la montée en température, celui-ci est stabilisé au laboratoire à une température supérieure à celle des conditions de fonctionnement.

En complément de la zéolithe Ag@ZSM-5, les capacités d'adsorption d'un matériau apparenté à une zéolithe, appelé ETS-10, ont été caractérisées. Ce matériau, développé par Kuznicki *et al.*², nous a été fourni par l'équipe du Dr. Johan Camps, chef d'unité au SCK-CEN en Belgique, dont une partie des recherches portent sur le développement de procédés pour la capture du xénon radioactif dans les effluents gazeux des usines de production d'isotopes médicaux.³ Ces recherches, en partenariat avec l'OTICE, sont réalisées dans le but de pouvoir réduire le bruit de fond continu en xénon radioactif qui est rejeté par certaines usines et qui perturbe les systèmes de détection de radionucléides.

II.1.2. Analyseur de sorption volumétrique

II.1.2.1. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de corps purs sont réalisées avec un analyseur de sorption volumétrique, appelée Belsorp-Max (société Bel Japan) (Figure II-2). Cette méthode consiste à mesurer, à température constante, la variation entre le volume de gaz injecté à un instant t et le volume à l'équilibre. La quantité volumique adsorbée est calculée par une mesure de la différence de pression dans la cellule d'analyse entre l'injection et l'équilibre thermodynamique. Des volumes de gaz (*i.e.* quantités) connus sont injectés de manière successive dans la cellule de mesure. L'adsorption du gaz engendre une variation de la pression qui se traduit par une quantité volumique de gaz adsorbée. Les points obtenus pour différents volumes de gaz injectés permettent de tracer une isotherme d'adsorption, la pression finale étant la pression de gaz en équilibre avec la phase adsorbée. Les isothermes d'adsorption peuvent être obtenues à différentes températures grâce à l'ajout d'un Dewar, d'un bain thermostaté ou d'un four. Ces équipements permettent de balayer une large gamme de températures allant de la température de

l'azote liquide à environ 400°C. Avant chaque mesure, l'échantillon est au préalable dégazé à une température de 375°C afin de ne pas perturber les mesures d'adsorption aux très basses pressions de gaz par la présence de composés résiduels. Les performances de l'appareil permettent d'atteindre des niveaux de vide poussé dans la cellule de mesure (pressions de dégazage d'environ 10^{-5} Pa).

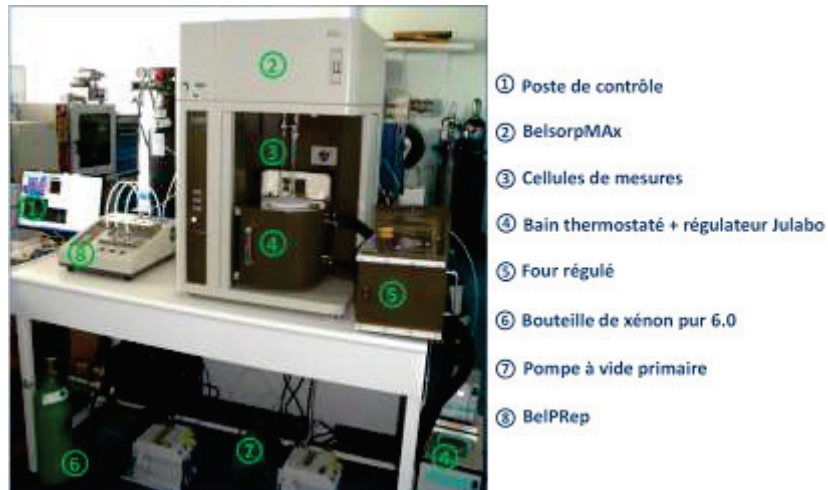


Figure II-2 | Photographie de l'analyseur de sorption volumétrique BelsorpMax et du système de prétraitement d'échantillon BelPrep. (2) Le BelsorpMax permet de réaliser les isothermes d'adsorption. (8) Le BelPrep permet de réaliser un prétraitement des échantillons permettant d'éliminer la plus grande partie du gaz adsorbé dans le matériau.

Concernant les mesures, l'équilibre thermodynamique de l'adsorption est supposé atteint lorsque la variation de pression dans la cellule est inférieure à 0,3% sur une échelle de temps de 300 secondes. Pour les mesures longues, une diminution du niveau du bain thermostaté ou d'azote liquide (évaporation) est observée. Cette variation entraîne une modification de la température des cellules (notamment dans la partie qui n'est plus immergée) et donc du volume mort. Afin de maintenir un niveau optimal de précision, l'instrument est équipé d'un mode haute précision dont la méthode permet de corriger chaque mesure par compensation du changement de volume libre. Entre chaque mesure, le changement de niveau du bain est pris en compte par une mesure du volume mort réalisé par un suivi de la variation de pression dans une cellule vide de référence. La précision et l'étanchéité du système permettent de réaliser des mesures aux très basses pressions entre 10^{-5} kPa et 100 kPa. Les gaz utilisés pour les isothermes d'adsorption

sont de haute pureté : xénon (5.0, Nexeco air), krypton (4.8, Messer) et azote (BIP, air products).

II.1.2.2. Les chaleurs isostériques d'adsorption

La chaleur isostérique d'adsorption correspond à l'énergie d'adsorption du gaz dans le matériau. Cette grandeur est généralement suivie en fonction du taux de recouvrement de la surface du matériau par le gaz adsorbé. Pour une isotherme de type Langmuir, et donc une adsorption monocouche à saturation, le taux de recouvrement de la surface du matériau θ est défini par la relation Eq. II-1 :

$$\theta = \frac{\text{Nbr molécules adsorbées}}{\text{Nbr molécules adsorbées à saturation}} \quad \text{Eq. II-1}$$

La mesure de la chaleur isostérique d'adsorption peut être réalisée soit par des mesures directes d'énergie (calorimétrie), soit par des mesures indirectes. Dans ce cas, la chaleur isostérique d'adsorption est estimée à partir de données d'équilibre thermodynamique, telles que des isothermes d'adsorption (méthode de Clausius-Clapeyron). La détermination de chaleurs isostériques d'adsorption sur la base de données d'équilibre est réalisable sur des équilibres réversibles tels que la physisorption. Dans le cas d'équilibres non-réversibles tels que la chimisorption, d'importantes erreurs peuvent être introduites.

La méthode la plus connue, qui découle de la relation de Clausius-Clapeyron,^{4,5} est une formule qui définit l'évolution de la pression d'équilibre P d'un système en fonction de la température d'équilibre T au cours d'un changement de phase. Dans le cas de l'adsorption, le changement de phase correspond au passage des atomes de la phase gaz à la phase adsorbée. La chaleur isostérique d'adsorption est liée à la pression P et température T d'équilibre du système par la relation suivante (Eq. II-2) :

$$Q_{st} = RT^2 \left(\frac{\partial \ln p}{\partial T} \right)_\theta \quad \text{Eq. II-2}$$

Sur la base de deux isothermes d'adsorption réalisées à deux températures différentes T_1 et T_2 , la chaleur d'adsorption est obtenue par la relation suivante (Eq. II-3) :

$$\ln\left(\frac{P_1}{P_2}\right) = \frac{Q_{st}}{R} \left[\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1} \right] \quad \text{Eq. II-3}$$

En considérant le cas de gaz parfaits, les pressions d'équilibres P_1 et P_2 correspondent aux volumes de gaz adsorbés à l'équilibre, et R correspond à la constante universelle des gaz parfaits. L'influence du taux de recouvrement sur la chaleur isostérique d'adsorption est facilement évaluée à partir de cette méthode. La formule, appliquée à l'ensemble de l'isotherme d'adsorption, rend compte des chaleurs isostériques d'adsorption en fonction des quantités de gaz adsorbées et donc du taux de recouvrement.

Le logiciel BelMaster, fourni avec l'équipement, permet de calculer les chaleurs isostériques d'adsorption sur la base de cette méthode.

II.1.3. Caractérisations des matériaux

II.1.3.1. ICP-OES

La spectrométrie par torche à plasma (ICP pour Inductively Coupled Plasma) est une méthode d'analyse chimique quantitative qui permet de doser la quasi-totalité des éléments chimiques. Outre les faibles limites de détection de l'ordre du $\mu\text{g/L}$ en phase dissoute, le couplage ICP-OES est la seule technique qui supporte l'introduction d'échantillons liquides extrêmement chargés en sels. Ce type de système est majoritairement utilisé pour l'analyse des teneurs en élément total. L'ICP-OES a été utilisée pour quantifier le taux d'argent après échange cationique et évaluer le taux d'échange. Les analyses ICP-OES et le dosage des éléments ont été réalisés par le service analytique de l'IRCE de Lyon.

II.1.3.2. Microscopie Electronique

Les microscopes électroniques ont un pouvoir de résolution plus important que les microscopes optiques, ce qui permet d'obtenir des images d'échantillons à des échelles plus petites. La résolution des images obtenues par microscopie électronique (de l'ordre

de l'angström $\sim 0,1$ nm) est bien meilleure que celle de la microscopie optique (limitée à environ $0,2\ \mu\text{m}$).

Deux techniques ont été utilisées dans le cadre de cette thèse : la microscopie électronique à balayage (MEB) et la microscopie électronique à transmission (MET). La microscopie électronique à balayage permet d'obtenir une image de surface. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électron dans une zone définie. Les images sont obtenues par traduction de l'intensité de la perte d'énergie du faisceau d'électrons incidents converti en émission d'électrons secondaires, de lumière ou de rayons X. En général, la résolution du MEB est environ un ordre de grandeur plus faible que celle de la microscopie en transmission. Ainsi, pour la caractérisation d'objets nanométriques, il est préférable d'effectuer une analyse en transmission. Cette technique utilise un faisceau d'électrons plus puissant qui traverse l'échantillon. Ainsi, les images obtenues ne sont plus des analyses de surface mais des projections de l'échantillon selon l'axe de traversée du faisceau d'électron. Les images obtenues permettent de visualiser le matériau en profondeur mais sur des surfaces plus restreintes d'analyse. Les images MEB, réalisées au CEA, ont été obtenues avec un MEB FEI QUANTA 3D (Figure II-3) opérant avec une énergie de faisceau incident de 20 kV. Les analyses MET ont, quant à elles, été réalisées par le service analytique de l'IRCE de Lyon avec un MET « Jeol » opérant avec un faisceau incident de 200 kV. La microscopie a permis de mettre en évidence la formation de particules en surface de l'échantillon.



Figure II-3 | Photographie du microscope électronique à balayage, de marque FEI QUANTA 3D, utilisé au CEA pour caractériser la présence de particules en surface du matériau.

II.1.3.3. Diffraction des Rayons X sur poudres

La diffraction des rayons X est une technique d'identification de phase cristalline. La méthode consiste à envoyer un faisceau monochromatique de rayon X sur le matériau à des angles spécifiques, et à détecter les rayons X diffusés (phénomènes de diffraction). Le tracé de l'intensité des rayons X détectés en fonction de l'angle de déviation 2θ permet d'obtenir un diffractogramme. Chaque phase cristalline possède son propre diffractogramme (*i.e.* empreinte digitale). La diffraction des rayons X a ainsi été utilisée dans le but d'identifier la présence d'une phase cristalline « argent » et vérifier sa structure. Les mesures ont été réalisées au CEA/Le Ripault, sur un diffractomètre à focalisation Bragg-Brentano PANALYTICAL X'Pert PRO (Figure II-4) à la longueur d'onde $K\alpha$ du Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$).



Figure II-4 | Photographie du diffractomètre à focalisation Bragg-Brentano PANALYTICAL X'Pert PRO utilisée au CEA/Le Ripault pour la caractérisation des phases cristallines d'argent.

II.1.3.4. Spectrométrie d'absorption des rayons X

La spectrométrie d'absorption des rayons X permet de déterminer la structure d'un matériau. Cette technique qui repose sur la diffusion des électrons d'un atome présente l'avantage d'être sélective quant à l'espèce atomique observée. Lorsque l'énergie du rayonnement X correspond à l'énergie de transition d'un électron depuis un niveau de cœur vers un niveau du continuum, alors l'électron est éjecté (seuil d'absorption). Ces énergies étant différentes pour chaque espèce atomique, il est possible de mesurer

spécifiquement l'environnement d'un atome donné. Deux analyses sont réalisables à partir des spectres d'absorption. La région proche du seuil d'absorption est celle du XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) et est caractéristique de l'état électronique de l'élément étudié. Ainsi, des informations sur l'état d'oxydation moyen de l'élément sont obtenues. La région qui s'étend après le seuil correspond à la région de l'EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) et permet d'avoir des informations sur l'environnement voisin de l'atome étudié. Le photoélectron sortant de l'atome est assimilé à une onde sphérique. Cette onde est diffractée par les atomes environnant engendrant des variations de l'absorption en fonction de la nature de l'atome, la distance, le nombre, etc.

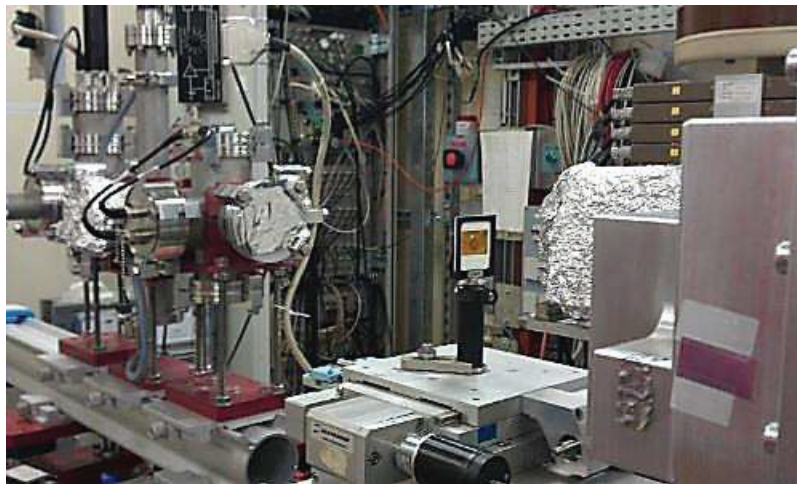


Figure II-5 | Photographie de la fin de la ligne d'analyse MARS du synchrotron SOLEIL. (A droite) L'arrivée du faisceau de rayon X incident. (Au centre) La pastille d'échantillon de zéolithe traversée par le faisceau incident. (A gauche) Le système de détection d'énergie des rayons X qui traversent l'échantillon.

La spectroscopie d'absorption des rayons X au seuil K de l'argent (25514 eV) a été réalisée en mode transmission sur la ligne MARS du synchrotron SOLEIL (Saclay, France)⁶ (Figure II-5) afin d'étudier l'environnement atomique des atomes d'argent dans la zéolithe Ag@ZSM-5. L'énergie de calibration du monochromateur a été réalisée au préalable à 25,514 KeV avec une phase argent métallique.

Les méthodes de caractérisation permettent de vérifier le bon échange à l'argent, d'obtenir des informations sur la forme chimique de l'argent, de caractériser les capacités d'adsorption et de déterminer des grandeurs thermodynamiques telles que les chaleurs isostériques d'adsorption. Ces méthodes, qui fournissent de précieuses informations sur le matériau, viennent en complément pour alimenter les études de simulation moléculaire

II.1.4. Etude de la sélectivité et des performances en procédé

II.1.4.1. Courbe de perçage

Les courbes de perçage ont été réalisées pour différentes conditions avec un banc de perçage mis en place au laboratoire et régulé en température, en pression et en débit (Figure II-6). La concentration des gaz à la sortie du banc de perçage a été mesurée avec le spectromètre de masse PrimaPro présenté en Figure II-8. Pour les concentrations proches de celles du gaz en sortie des membranes du procédé SPALAX (environ 3 ppm de Xe), les mesures ont été réalisées à 1 bar et 25°C avec un débit de gaz fixé à 300 NL.h⁻¹. Les perçages ont été réalisés au travers d'un lit de 12 g d'adsorbant Ag@ZSM-5 conditionné dans une colonne entre deux couches de quartz. La granulométrie de l'adsorbant est comprise entre 300 et 500 µm. Le mélange gazeux (Xe 2,6 ppm, Kr 3,9 ppm et N₂ >99.99%) utilisé est directement celui issu des membranes du SPALAX. Pour les mesures en conditions dites proches de celles du retraitement du combustible nucléaire, le mélange de gaz est préparé à l'aide d'un banc volumétrique à partir de bouteille de gaz standard dont : un mélange gazeux étalon simulant un air sec (N₂ (78.06%), O₂ (20.9%), CO₂ (400 ppm) et Ar (1 %), Air Product), du xénon pur (5.0, Nexeco air) et du krypton pur (4.8, Messer). La composition du gaz du mélange final (Xe 520 ppm, Kr 60 ppm, air) est mesurée par spectrométrie de masse. Le perçage est réalisé à 25°C et 1 bar avec un débit de gaz de 80 cm³.min⁻¹. Une colonne contenant 0,19 g de zéolithe Ag@ZSM-5 tamisée entre 300 et 500 µm est utilisée. Avant chaque mesure, la colonne d'adsorbant a été régénérée à 300°C sous flux d'azote pour éliminer les polluants.



Figure II-6 | Photographie du banc de perçage mis en place au laboratoire.

L'étude de la capture du radon dans l'air a été réalisée avec une colonne contenant 2 g de zéolithe Ag@ZSM-5. Un flux d'air continu est envoyé au travers de la colonne d'adsorbant avec un débit de 150 NL.h^{-1} . La concentration de radon est mesurée en entrée et en sortie de la colonne avec une chambre d'ionisation (analyseur Alphaguard™ dont le principe est présenté ci-dessous). En parallèle, la concentration de xénon est mesurée avec un spectromètre de masse.

II.1.4.2. Alphaguard™

La concentration de radon ^{222}Rn en entrée et en sortie de la colonne est mesurée par l'intermédiaire d'un analyseur AlphaGUARD™ (représenté en Figure II-7), fabriqué par la société SAPHYMO. Cet instrument détecte et enregistre en continu l'activité α émise par certains radionucléides naturels tels que le ^{222}Rn . La détection des désintégrations est réalisée dans une chambre d'ionisation.



Figure II-7 | Photographie de la chambre d'ionisation AlphaGUARD™ permettant la mesure de l'activité en radon dans le gaz.

Utilisé pour détecter des concentrations de radon aussi faibles que celles présentes dans l'air, l'AlphaGUARD™ a été paramétré avec une fréquence d'acquisition d'une heure.

II.1.4.3. Spectrométrie de Masse

La concentration de xénon stable en sortie des colonnes de perçage a été mesurée à l'aide d'un spectromètre de masse à gaz (PrimaPro – ThermoScientific) (Figure II-8). Ce spectromètre de masse permet l'analyse automatique et continue des concentrations dans un flux de gaz. Les atomes de gaz sont ionisés dans une source par impact électronique puis séparés en fonction de leur masse par un secteur magnétique. La détection des éléments peut se faire soit par un détecteur de type Faraday pour les concentrations de gaz importantes (supérieure à 100 ppm), soit par un multiplicateur d'électrons secondaires (SEM) pour les faibles concentrations (typiquement inférieure à 100 ppm). La qualité du vide dans le système, d'environ $10^{-5} - 10^{-6}$ mbar, permet de détecter la majeure partie des isotopes stables de xénon atmosphérique sans séparation ou purification préalable. La ligne de base du système est mesurée à partir d'une bouteille d'azote (qualité BIP – 6.0) contenant moins de 10 ppb de O_2 et moins de 50 ppb de CO_2 . La calibration est réalisée avec un mélange étalon dont la concentration de xénon est proche de celle analysée.



Figure II-8 | Photographie du spectromètre de masse PrimaPro – ThermoScientific paramétré pour la mesure de gaz rares à faibles concentrations (*i.e.* Xe dans l'air).

II.2. Méthode de Simulation

En préambule de la simulation, la zéolithe a été caractérisée chimiquement et structurellement afin de déterminer les paramètres d'entrées nécessaires à la modélisation. Les méthodes de caractérisation présentées fournissent de précieuses informations sur le matériau et viennent en complément pour alimenter les études de simulation moléculaire.

L'étude de l'adsorption se fait généralement par simulation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand-Canonique. L'étude de la diffusion de gaz se fait quant à elle par dynamique moléculaire. Enfin sera présenté un modèle théorique permettant d'étudier le phénomène de co-adsorption entre les gaz et ainsi dimensionner un procédé.

II.2.1. Etude de l'adsorption par simulation Monte-Carlo

II.2.1.1. Description des boîtes de simulation

II.2.1.1.a. Réseau de zéolithe ZSM-5

Le réseau de zéolithe ZSM-5 a été obtenu à partir de la structure de la silicalite-1 dont la formule chimique est $\text{Si}_{96}\text{O}_{192}$. Appartenant à la famille des MFI (Modernite Inverted Framework), la silicalite-1 est la forme totalement silicique de la zéolithe ZSM-5. La maille simple de silicalite-1 a été dupliquée selon l'axe z dans le but d'avoir un système plus grand et d'obtenir une meilleure statistique tout en évitant les effets de taille finie. Les dimensions finales de la boîte de simulation selon les axes x , y et z sont respectivement de 20,07 Å, 19,92 Å et 26,84 Å. Pour obtenir une structure zéolithique de type ZSM-5 avec un rapport $\text{Si}/\text{Al} = 12$, $N = 15$ atomes de silice ont été substitués et remplacés par des atomes d'aluminium. Sur la base de précédents travaux, la substitution des atomes a été réalisée de manière aléatoire,⁷ tout en respectant les règles de Lowenstein.⁸ D'après cette règle, la proportion maximum d'aluminium dans une zéolithe ne peut être supérieur à la proportion de silicium du fait des répulsions de charges négatives de tétraèdres AlO_4^- . Ainsi, le réseau de zéolithe est construit de façon à ne pas avoir deux motifs AlO_4^- successifs. Le défaut de charge engendré par le remplacement des atomes de Si par Al est compensé par l'ajout de N atomes d'argent, ce qui permet d'obtenir la structure finale, de formule chimique $\text{Ag}_{15}\text{Si}_{177}\text{Al}_{15}\text{O}_{384}$, représentative de la zéolithe Ag@ZSM-5 (Figure II-9 – système (1)).

A l'exception des cations compensateurs de charges qui sont mobiles, la structure de la zéolithe est considérée comme rigide afin de réduire le temps de calcul. Des études ont montré que la flexibilité/rigidité du réseau n'engendrait pas de différences notables sur l'adsorption de petites molécules telles que les gaz rares, contrairement aux molécules organiques.⁹ Les charges des éléments Si, O et Al, respectivement de $q_{\text{Si}} = 2,4e$, $q_{\text{O}} = -1,2e$ et $q_{\text{Al}} = 1,4e$, sont issues d'une étude de Van Beest *et al.* sur la détermination de champ de forces par calcul *ab initio*.¹⁰ La charge des atomes d'argent est fixée à $q_{\text{Ag}} = +1e$. Afin de réduire la complexité et les temps de calcul, on impose au système un paramètre appelé le « cut-off » (ou sphère de troncature), permettant de tronquer les interactions autour d'un atome. Ainsi, l'atome n'interagit plus avec la totalité des atomes de la maille mais uniquement avec ceux compris dans la sphère définie autour de l'atome. Au-delà de cette

distance, les interactions sont considérées comme négligeables. Le « cut-off » introduit correspond généralement à la moitié de la plus courte distance de la boîte de simulation, soit 9 Å dans notre cas.

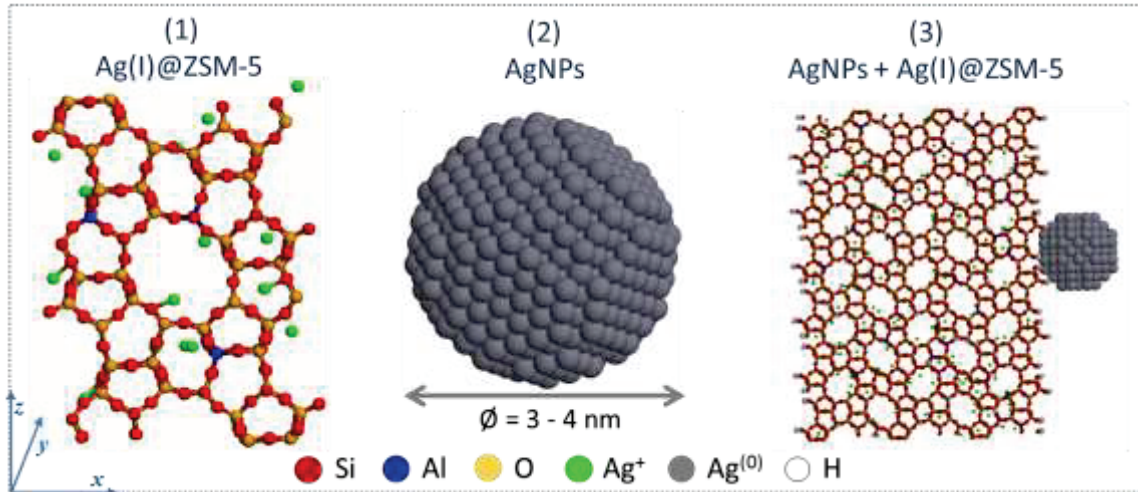


Figure II-9 | Représentation des différents systèmes utilisés pour modéliser l'adsorption du xénon. (à gauche) Le réseau cristallin de la zéolithe Ag@ZSM-5 avec un rapport Si/Al = 12. (au centre) Modèle structural d'une nanoparticule d'argent. (à droite) Un système composite composé d'un réseau de zéolithe ZSM-5 couplant une phase Ag@ZSM-5 et H@ZSM-5 avec une nanoparticule d'argent en surface.

Un point crucial dans la méthode de simulation est l'intégration des conditions périodiques aux limites (Figure II-10). Une simulation se fait en considérant un nombre N de molécules dans une boîte de volume V dite « boîte de simulation ». La taille de la boîte et le nombre de molécules considérées sont limités par les temps de calcul qui augmentent en N^2 suivant le nombre d'interactions intermoléculaires simulées. Les moyens actuels permettent de simuler des échantillons de quelques milliers à quelques dizaines de milliers de molécules. Dans le cas de l'étude de l'adsorption dans des zéolithes de type MFI, les modélisations ont été réalisées avec une double maille de zéolithe correspondant à environ à 500 atomes (sans compter les molécules de gaz adsorbées. Afin de s'affranchir des effets de surfaces propres aux petits aux systèmes, la méthode de Monte-Carlo applique des « conditions périodiques aux limites ». Le principe étant de dupliquer par translation une infinité de fois la boîte de simulation pour paver tout l'espace.

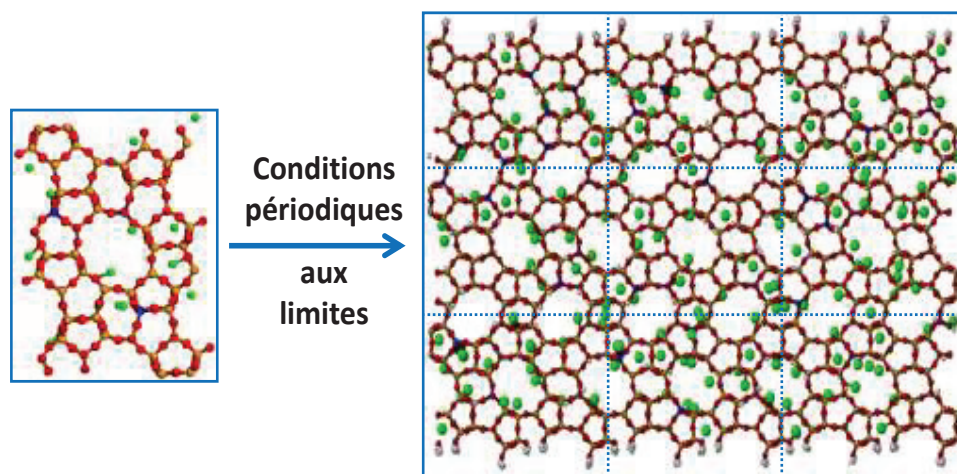


Figure II-10 | Principe des conditions périodiques aux limites – La boîte de simulation est répliquée une infinité de fois par translation dans les 3 directions de l'espace.

Le réseau de la zéolithe a été décrit par la modélisation sous ses formes argentée et hydrogénée. Les raisons pour lesquelles la forme hydrogénée a été étudiée sont explicitées plus loin (Chapitre IV.2.3.2). Nous verrons par la suite qu'une partie de l'argent cationique du réseau se réduit sous forme de nanoparticules. Afin de respecter la neutralité du réseau lors des simulations, il est admis que les atomes d'argent réduits sont remplacés par des atomes d'hydrogène. Le réseau H@ZSM-5 est initialement préparé sur le même principe que le réseau Ag@ZSM-5. La différence intervient dans le positionnement des atomes d'hydrogènes et de leurs mobilités. En effet, chaque atome d'hydrogène est lié à un atome d'oxygène (voisin de l'atome d'aluminium créant un défaut de charge) à une distance de 0,95 Å. Contrairement aux atomes d'argent considérés mobiles, les atomes d'hydrogène sont reliés à des atomes d'oxygène et sont figés dans la structure.

II.2.1.1.b. Nanoparticules d'argent

Les nanoparticules d'argent sont obtenues par découpage dans une large structure cristalline de type CFC (Cubique Face Centrée) avec un paramètre de maille égal à 4,0853 Å (Figure II-9 – système (2)). Les nanoparticules sont ensuite placées dans une boîte de simulation deux fois plus grande que la taille des particules afin de ne pas perturber l'adsorption du xénon à la surface de celle-ci. Les nanoparticules sont

uniquement composées d'atomes d'argent Ag^0 et sont donc électriquement neutres. Le cut-off défini est la moitié de la longueur de la boîte de simulation.

II.2.1.1.c. Systèmes composites

Par couplage, nous avons également considéré un système composite qui est composé d'argent cationique Ag^+ dans le réseau de la zéolithe ZSM-5 et de nanoparticules d'argent Ag_n^0 (Figure II-9 – système (3)). La zéolithe ZSM-5 a été dupliquée selon les axes x , y et z . La surface de la structure selon l'axe x est saturée avec des atomes d'hydrogène (nommée H2) afin de simuler une surface externe. Un nombre K d'atomes d'argent est substitué dans le réseau de la zéolithe par des atomes d'hydrogène (nommée H1). La nanoparticule composée par les K atomes d'argent est ensuite placée selon l'axe x à la surface de la zéolithe. Le système composite (Figure II-9 – système (3)) est donc composé du réseau de zéolithe (1) dupliqué trois fois selon l'axe x , y et z , et (2) d'une nanoparticule de 2 nm déposée à la surface de la zéolithe. La dimension de la boîte finale est de $120.21 \text{ \AA} \times 59.46 \text{ \AA} \times 80.52 \text{ \AA}$. Les charges de Si, Al et O sont les mêmes que celles définies pour le réseau de la zéolithe (système (1)). Afin d'assurer l'électroneutralité de la boîte de simulation, les atomes d'hydrogène possèdent des charges respectives pour H1 et H2 de $q_{\text{H1}} = +1e$ and $q_{\text{H2}} = +0.6e$. La distance du « cut-off » est définie à 29.7 \AA .

L'adsorption dans le réseau de la zéolithe Na@ZSM-5 n'a pas été introduite dans le modèle de simulation. La zéolithe d'intérêt sélectionnée Ag@ZSM-5, est totalement échangée à l'argent et ne présente plus d'atomes de sodium dans sa structure. L'intérêt d'incorporer le réseau de Na@ZSM-5 dans nos modèles est ainsi limité.

II.2.1.2. Simulation dans l'ensemble grand canonique

L'adsorption du xénon, du krypton et de l'azote dans les différents systèmes présentés a été modélisée à partir de la simulation Monte – Carlo dans l'ensemble Grand Canonique (GCMC). La simulation GCMC, réalisée dans un ensemble μVT , est une méthode stochastique qui simule un système d'un volume constant V en équilibre avec un réservoir d'une infinité de molécules. Le potentiel chimique μ et la température T sont imposés par le réservoir « fictif » de molécules (Figure II-11).

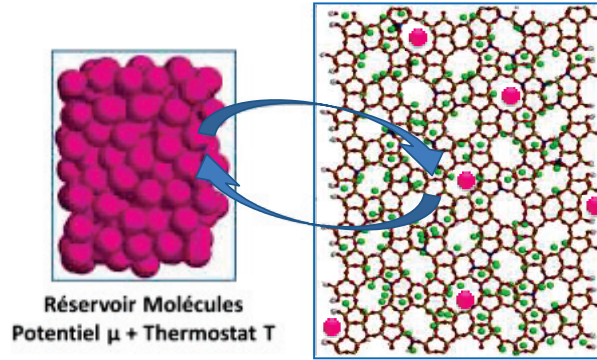


Figure II-11 | Représentation schématique du fonctionnement de la modélisation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand canonique. Un réservoir de molécules de gaz, en équilibre avec le système, permet de fixer la température et le potentiel chimique du milieu.

A partir d'une configuration de départ, le code de calcul génère de nouvelles configurations aléatoirement par déplacement, ajout et/ou suppression d'une molécule. Les nouvelles configurations sont ensuite acceptées ou rejetées selon le schéma de Métropolis comme cela est décrit dans la Figure II-12.¹¹

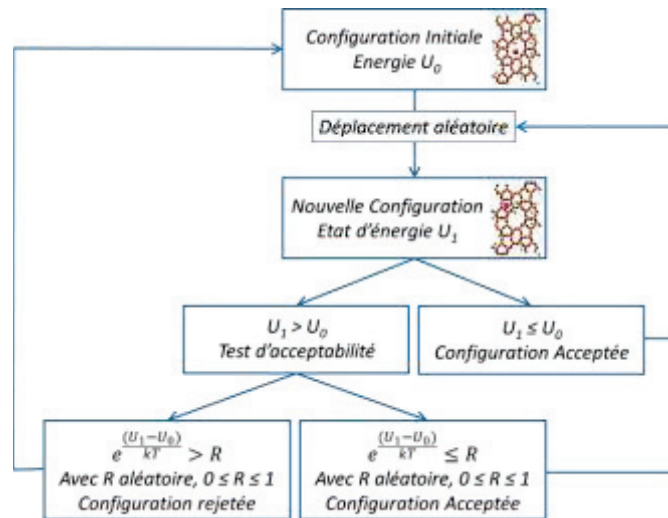


Figure II-12 | Principe de fonctionnement de la modélisation Monte-Carlo – Schéma de Métropolis.

L'adsorption dans les différents systèmes a été étudiée sur le domaine de pression partielle : 10^{-6} kPa à 100 kPa (soit 10^{-2} ppm à 10^6 ppm de Xe par rapport à 1 bar). Le potentiel chimique μ du gaz est relié à la fugacité f par la relation suivante (Eq. II-4).

$$f = \frac{k_b T}{\Lambda^3} \exp(\mu / k_b T) \quad \text{Eq. II-4}$$

Avec k_b la constante de Boltzmann, T la température, et Λ la longueur d'onde thermique de De Broglie.

Dans nos calculs, les gaz sont traités comme des gaz parfaits, ainsi la fugacité f est considérée égale à la pression partielle P de chaque gaz. Du fait des faibles pressions d'intérêts pour nos études, considérer les gaz comme parfaits apparaît être une approximation raisonnable. Avant chaque mesure statistique du nombre de molécules adsorbées, il est important d'équilibrer énergétiquement le système. La taille 'raisonnable' de nos systèmes (environ 500 – 600 atomes) permet de réaliser un nombre conséquent de pas de simulation dans des durées de temps limités. Ainsi, pour chaque pression étudiée, 10^8 pas de simulation Monte-Carlo ont été réalisés pour équilibrer le système. Les statistiques sur les quantités de gaz adsorbées ont été réalisées sur 3×10^8 pas de simulation. Une configuration est sauvegardée tous les 10^4 pas de temps, ce qui permet d'avoir une statistique finale sur 3×10^4 configurations. Pour donner un ordre de grandeur, le temps de simulation est compris entre 100 et 300 heures machines (calculateur Zeo de l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier) en fonction des pressions et des systèmes.

Enfin, la thermodynamique d'adsorption est étudiée par calcul de la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} , qui relie l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbat en tenant compte du taux de recouvrement à partir de la relation Eq. II-5 :¹²

$$q_{st} = k_b T - \frac{\langle U N_{ads} \rangle - \langle U \rangle \langle N_{ads} \rangle}{\langle N_{ads}^2 \rangle - \langle N_{ads} \rangle^2} \quad \text{Eq. II-5}$$

où U l'énergie du système et N_{ads} le nombre de molécules adsorbées. Les crochets $\langle \dots \rangle$ dénotent une moyenne sur tous les pas de temps de simulation (pas de temps utilisés pour la statistique lorsque le système était équilibré) et sur toutes les molécules.

II.2.1.3. Potentiels d'interactions

Les interactions entre les gaz et les atomes du réseau de la zéolithe ont été modélisées à partir des potentiels de Lennard-Jones (12-6). Le Tableau II-1 regroupe les potentiels d'interaction utilisés pour la simulation de l'adsorption du xénon, krypton et de l'azote dans les différents systèmes présentés.

Tableau II-1 | Potentiels de Lennard-Jones (12-6).

		ϵ (K)	σ (Å)	Ref
Xe	Xe	281,00	3,85	(18)
Kr	Kr	191,43	3,57	(18)
Rn	Rn	300	4,17	(13)
N	N	36,4	3,32	(22)
Xe	Ag	1060,04	3,19	LB
Kr	Ag	874,9	3,06	LB
Rn	Ag	1095,30	3,35	LB
N	Ag	379,42	2,93	LB
Xe	O	135,87	3,45	(15)
Kr	O	95,97	3,30	LB
Rn	O	120,14	3,60	LB
N	O	68,31	3,01	LB
Xe	H	46,37	3,19	LB
Kr	H	38,27	3,22	LB
Rn	H	47,92	3,51	LB
N	H	16,69	3,08	LB
Ag	Ag	3998,89	2,54	(21)
Ag	Si	1738,34	1,91	(21)
Ag	Al	1738,34	1,91	-
Ag	O	1999,44	1,88	(21)
Ag	H	174,95	2,54	LB
H	H	7,65	2,85	(14)
H	Si	34,53	3,33	LB
H	Al	34,53	3,33	LB
H	O	19,19	2,94	LB

LB indique que les potentiels de Lennard-Jones ont été obtenus à partir des règles de combinaisons de Lorentz-Berthelot.

Sur la base de précédentes études, seules les interactions entre les atomes de gaz et les atomes d'oxygène du réseau sont prises en compte (*i.e.* pas d'interaction avec le silicium et l'aluminium).^{15,16} Du fait de la large polarisabilité de l'oxygène comparée à celle de Si et Al, il est possible de considérer les interactions avec ces deux éléments comme « aveuglées » par celles avec l'oxygène.^{16,17} L'interaction gaz/argent cationique et gaz/atomes d'argent des nanoparticules est considérée comme identique. La différence de charge entre le cation ($q = +1e$) et le métal ($q = 0e$) ne présente pas d'impact concret avec les gaz étudiés du fait de leur neutralité. Dans les simulations, la polarisabilité des gaz n'a pas été introduite. Nous avons pu montrer, dans le cas de l'adsorption du xénon dans la silicalite-1, que la simulation avec ou sans termes de polarisabilité donne des résultats équivalents ($\pm 5\%$). Pour cela, nous avons reproduit une étude de Pellenq *et al.*¹⁸ sur l'adsorption du xénon dans une silicalite-1, à la différence que nous avons négligé le terme de polarisabilité dans nos calculs. Les isothermes obtenues avec et sans la polarisabilité sont présentées en Figure II-13. Les résultats nous permettent de justifier le choix de ne pas prendre en compte le terme polarisabilité du xénon dans les calculs de simulation afin de réduire la complexité et donc le temps de calcul.

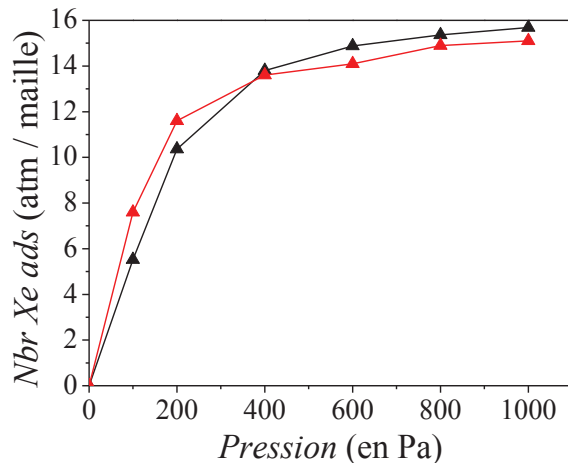


Figure II-13 | Isothermes d'adsorption du xénon dans la silicalite-1 à 195K avec (\blacktriangle)¹⁸ et sans (\blacktriangle) le terme de polarisabilité introduit dans la simulation.

La plupart des potentiels d'interactions entre atomes sont extraits de la littérature. Pour certains éléments, les paramètres d'interactions entre deux atomes ne sont pas connus. Cependant, il existe des règles simples de combinaison permettant, à partir du potentiel d'interaction entre deux atomes de même type, de déterminer le potentiel d'interaction

entre deux atomes de différents types. Parmi ces règles permettant de modéliser les interactions croisées entre constituants, les règles de combinaisons de Lorentz-Berthelot qui s'appliquent au potentiel de Lennard-Jones sont couramment utilisées (Eq. II-6 et Eq. II-7).^{19,20}

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad \text{Eq. II-6}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii}\varepsilon_{jj}} \quad \text{Eq. II-7}$$

Sur la base de travaux antérieurs, les paramètres de dispersion/répulsion pour le silicium et l'aluminium sont considérés comme identiques car, en tant qu'éléments voisins dans le tableau périodique, leur nuage électronique est comparable.²¹ D'autre part, ces deux atomes ont des charges partielles différentes dans la zéolithe, ainsi leurs interactions avec l'argent cationique diffèrent au niveau des interactions coulombiennes.

Pour l'étude de l'adsorption de l'azote, la molécule N₂ est décrite par le model de Potoff et Siepmann.²² Ce modèle ne traite pas la molécule d'azote comme une seule entité mais comme la somme de trois termes. Premièrement, chaque atome d'azote possède des interactions de répulsion/dispersion décrites avec un potentiel de Lennard-Jones. L'interaction coulombienne est décrite par la charge imposée à chaque atome d'azote ($q = -0,482$). Ensuite, au centre de la liaison N-N (distance interatomique N-N = 1,1 Å), un troisième terme correspondant à une charge partielle $q = + 0,964e$ est appliqué afin de compenser les charges négatives des atomes d'azote et assurer la neutralité du système. Cette représentation de la distribution de charges sur l'azote moléculaire permet de simuler le moment quadripolaire de l'azote mesuré expérimentalement.²³

II.2.1. Etude de la diffusion des gaz par dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire est une méthode statistique basée sur le même principe que la simulation Monte-Carlo qui consiste à étudier l'évolution de systèmes microscopiques composés de plusieurs centaines (voir milliers) d'atomes représentatifs d'échantillons macroscopiques. Le but de la dynamique moléculaire n'est pas de prédire avec précision

ce qui se passe dans un système que nous aurions préparé en connaissant avec certitude tous les paramètres initiaux. L'objectif de la dynamique est de réaliser des prédictions statistiques pour étudier le comportement d'un système sur lequel nous connaissons quelques paramètres mais pas la totalité. La dynamique moléculaire est basée sur des prédictions statistiques de trajectoires. Contrairement aux schémas numériques utilisés par exemple pour déterminer une trajectoire d'un satellite (domaine dans lequel l'appel à la statistique n'est pas envisageable), la dynamique moléculaire ne donne pas de trajectoires vraies mais plutôt une prédiction de trajectoires qui se rapprochent de la réalité. Cette technique permet d'étudier les propriétés d'équilibre et de transport d'un système dont les mouvements des atomes obéissent aux lois de la mécanique classique. L'approche de la dynamique moléculaire consiste à résoudre les équations de Newton (équations de mouvement) de chacun des atomes d'intérêt dans un intervalle de temps suffisamment court pour que les propriétés du système ne changent pas. A l'inverse de la simulation Monte-Carlo, où l'on étudie des créations/suppressions et/ou positions d'atomes, la dynamique moléculaire fonctionne à nombre constant d'atomes. L'objectif étant de simuler la trajectoire de certains atomes cibles dans un système en fonction du temps pour en extraire les coefficients de diffusion. Au cours de ce chapitre, nous définirons comment est organisée la dynamique moléculaire, les relations mises en jeu et surtout les termes importants pour réaliser les simulations.

II.2.1.1. Principe de la dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire ne donne pas directement des coefficients de vitesse. Les modélisations de dynamique permettent de simuler la trajectoire d'un atome dans un système donné en fonction des forces exercées sur les atomes. Après avoir modélisé les différentes forces sur un pas de temps donné, il est possible d'extraire une vitesse de déplacement sur la base des équations de Newton (équations de mouvement). Une simulation de dynamique moléculaire se déroule comme une expérience. Il est important de bien définir au préalable, le système étudié, les conditions (température) ou encore le temps de mesure. Les paramètres et algorithmes utilisés dans nos simulations sont décrits ci-dessous.

II.2.1.1.a. Initialisation

Une simulation de dynamique commence par la définition du système et la mise à l'équilibre de celui-ci. De manière générale, les atomes sont positionnés de façon à représenter au mieux l'échantillon expérimental. Les systèmes à l'équilibre découlent usuellement de la simulation Monte-Carlo. Le GCMC, généralement validé sur la base de l'expérience, permet de relaxer le système et fournir des systèmes équilibrés, énergétiquement stables. Ainsi, à partir d'un système initial dont la position des atomes est obtenue par GCMC, la dynamique moléculaire permet d'étudier le déplacement des atomes.

II.2.1.1.b. Equations du mouvement

En considérant un intervalle de temps suffisamment court où les forces exercées par les différents atomes ne varient pas, le mouvement des N atomes du système peut être traduit par la mécanique newtonienne (seconde loi de Newton, Eq. II-8) :

$$f_i = m_i a_i = m_i \frac{d^2 r_i(t)}{dt^2} = -\nabla_{r_i} U_p(r_i, t) \quad \text{Eq. II-8}$$

où f_i représente le vecteur force s'exerçant sur l'atome i , m_i est la masse de l'atome i , et a_i son accélération qui correspond à la dérivée seconde de sa position instantanée r_i par rapport au temps. U_p est l'énergie potentielle fonction de la position r de l'atome i et du temps t . L'intégration de la relation de Newton selon un pas infinitésimal entre t et $t + \Delta t$ correspond à la trajectoire des atomes du système.

Le principe de la dynamique moléculaire réside dans la résolution de l'équation classique du mouvement pour chacun des atomes i d'intérêt du système dans le but de pouvoir prédire la position des atomes au temps $t + \Delta t$, connaissant celle au temps t . A partir des positions r des atomes ou molécules (entre t et $t + \Delta t$) et de leur masse m , nous pourrions calculer les forces f et les vitesses v de chaque atome à partir de l'équation de Newton (Eq. II-8).

L'intégration des équations du mouvement pour définir la trajectoire des atomes ou molécules se fait numériquement selon différents algorithmes d'intégration de temps. Le choix de l'algorithme dépend de la précision de la solution, du temps de calcul et de sa

simplicité. L'algorithme de Verlet²⁴, développé en 1967 par Verlet et utilisé ici, est un des algorithmes les plus simples et les plus efficaces. Son utilisation est des plus répandue en dynamique moléculaire.

II.2.1.1.c. Algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet permet de résoudre les équations de Newton pour déterminer la trajectoire des N atomes ou molécules du système. Le principe de cet algorithme consiste à diviser la trajectoire des atomes en une série d'états intermédiaires séparés par des pas de temps Δt . Le choix du pas de temps Δt est primordial car celui-ci doit être suffisamment court (généralement de l'ordre de la femtoseconde) de manière à conserver l'énergie du système. L'algorithme de Verlet fonctionne à nombre d'atomes N constant, volume V constant et énergie E constante, plus communément appelée ensemble microcanonique NVE .

La résolution des équations du mouvement commence par un développement limité (développement de Taylor) des positions des atomes en fonction du temps $r_i(t + \Delta t)$ selon l'équation suivante (Eq. II-9) :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) + \frac{1}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 + \frac{1}{6} \frac{d^3 r}{dt^3} (\Delta t)^3 + O(\Delta t^4) \quad \text{Eq. II-9}$$

L'algorithme de Verlet est un algorithme réversible. Ainsi, le même développement peut être écrit pour un pas de temps de $(t - \Delta t)$ par l'équation suivante (Eq. II-10) :

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t) + \frac{1}{2} \frac{F_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 - \frac{1}{6} \frac{d^3 r}{dt^3} (\Delta t)^3 + O(\Delta t^4) \quad \text{Eq. II-10}$$

L'addition des équations (Eq. II-9) et (Eq. II-10) conduit à la relation (Eq. II-11) de propagation des positions :

$$r_i(t + \Delta t) + r_i(t - \Delta t) = 2r_i(t) + \frac{F_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 + O(\Delta t^4) \quad \text{Eq. II-11}$$

La position de l'atome i au temps $(t + \Delta t)$ est déterminée par la relation finale (Eq. II-12) avec une erreur de l'ordre de (Δt^4) :

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + O(\Delta t^4) \quad \text{Eq. II-12}$$

Le développement présenté ci-dessus est la méthode introduite par Verlet pour calculer les trajectoires des molécules. La spécificité de cet algorithme est que les trajectoires des atomes en fonction du temps sont calculées sans tenir compte des vitesses.

Les vitesses des molécules sont calculées indépendamment à partir des coordonnées, par dérivation des positions (trajectoires), à partir des relations Eq. II-13 et Eq. II-14 suivantes :

$$r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t) = 2v_i(t)\Delta t + O(\Delta t^3) \quad \text{Eq. II-13}$$

Ce qui donne pour le calcul de la vitesse :

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2) \quad \text{Eq. II-14}$$

Comme le montre les différentes relations, le pas de temps intervient dans le calcul de la trajectoire et des vitesses des atomes. La bonne définition du pas de temps dans la simulation est un aspect clé de la dynamique moléculaire.

II.2.1.2. Définitions des conditions et des paramètres

II.2.1.2.a. Le pas de temps

Le choix du pas de temps Δt est déterminant pour le bon déroulement de la simulation. De Δt découle la précision de la dynamique mais également la durée de la simulation, qui est définie par le produit du pas de temps Δt et du nombre de pas de simulation N_t . Le pas de temps est un compromis entre précision et temps de calcul. De manière générale, l'estimation du Δt se fait en considérant que celui-ci doit être inférieur aux temps

caractéristique des phénomènes étudiés. Dans le cas de la diffusion de gaz, le temps caractéristique ciblé est généralement celui que met une molécule pour se déplacer de sa longueur. A une température de 300 K, ce temps est de l'ordre de 10^{-12} s^{-1} . Le pas de temps considéré dans les simulations est généralement 1000 fois plus faible, soit 1 femtoseconde (10^{-15} s^{-1}).

Les simulations ont été réalisées avec un pas de temps de 10 femtosecondes (10^{-14} s^{-1}). Le nombre de pas de temps a été de 200000, ce qui correspond à une simulation sur une durée de 2 ns.

II.2.1.2.b. L'ensemble

Comme définie précédemment, l'algorithme de Verlet est applicable dans un système où l'énergie mécanique E , le volume de la boîte de simulation V et le nombre de molécules N sont constants. Ceci correspond à l'ensemble microcanonique N, V, E sans création de matière, et donc sans échange de matière ou d'énergie avec l'extérieur. Ces critères ne sont généralement pas représentatifs de l'ensemble d'observation expérimental. Ainsi, pour se rapprocher de la réalité, il est préférable de travailler dans un ensemble thermostaté (comme l'ensemble N, V, T), ce qui demande une formulation différente de l'algorithme de Verlet. Afin de contraindre le système à une température constante, différents types de thermostats peuvent être introduits dans la modélisation.

II.2.1.2.c. Le Thermostat

L'application d'un thermostat au système permet d'avoir une température moyenne proche de celle définie par l'utilisateur. La régulation de la température va se faire à partir de transferts d'énergie cinétique depuis ou vers l'extérieur. Plusieurs algorithmes ont été développés et les méthodes les plus utilisées pour satisfaire à l'ensemble N, V, T sont (i) la renormalisation des vitesses, (ii) le thermostat d'Andersen et (iii) le thermostat de Nosé-Hoover.

Dans nos simulations, la température a été régulée à 298 K en utilisant le thermostat proposé par Nosé-Hoover. Le principe consiste à prendre en compte l'effet d'un thermostat en ajoutant dans l'algorithme de Verlet une force supplémentaire qui

s'applique au système. Ceci se traduit par l'introduction d'un terme de frottement ζ dans l'équation du mouvement :

$$m_i a_i = f_i - \zeta m_i v_i \quad \text{Eq. II-15}$$

La dynamique moléculaire, proche de la simulation Monte-Carlo, peut également être biaisée par des effets de bords. Pour limiter cela, des conditions périodiques aux limites sont utilisées.

II.2.1.2.d. Conditions périodiques aux limites

Prenons une boîte de simulation contenant N atomes mobiles d'intérêts. Les atomes situés au bord de la boîte ne présentent pas le même environnement que ceux situés au centre, ce qui est plus communément appelé 'effet de bord' en simulation. Afin de s'affranchir de cela et d'avoir un environnement indépendants de la position de l'atome, des conditions périodiques aux limites sont appliqués dans les 3 directions de l'espace (Figure II-14).

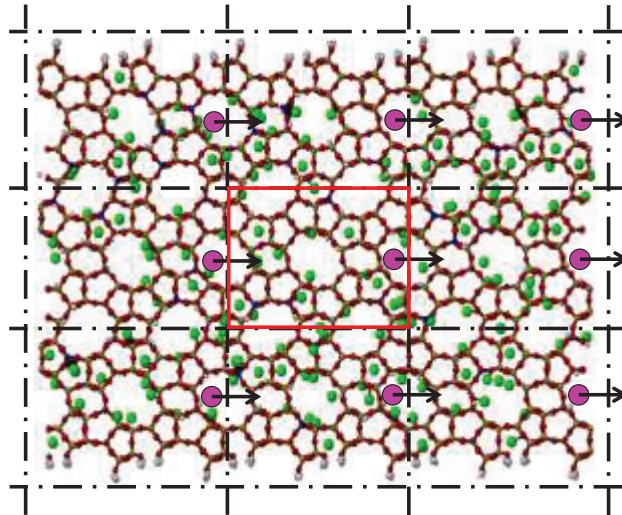


Figure II-14 | Représentation, selon un plan (x,y) des conditions périodiques aux limites d'une boîte de simulation de dynamique moléculaire. Les conditions s'appliquent dans les trois directions de l'espace x, y, z . La boîte centrale (\square) est dupliquée en boîte image (\square). Si un atome sort de la boîte centrale, celui-ci est automatiquement remplacé par son image.

La boîte centrale ainsi que les mouvements des atomes est dupliqué dans les boîtes images adjacentes. De ce fait, lorsqu'une molécule, de par sa trajectoire, sort de la boîte central, elle est remplacée par une particule image d'une boîte voisine (opposée) ce qui permet de maintenir un nombre constant N d'atomes dans la boîte centrale. La trajectoire des atomes est calculée sur la base des forces f_i et donc des interactions entre atomes. Les interactions atomes-atomes sont prises en compte uniquement dans la boîte centrale de simulation.

II.2.1.2.e. Les boîtes de simulation

Les réseaux de zéolithes H@ZSM-5, Ag@ZSM-5 et les nanoparticules AgNPs sont préparés sur le même principe que celui donnée en Chapitre II.2 pour la simulation Monte-Carlo. Les structures sont extraites de la simulation Monte-Carlo et répondent aux mêmes règles. Afin d'avoir une statique suffisante pour la dynamique moléculaire, skoulidas *et al.* recommande d'utiliser des boîtes de simulation composées de $3 \times 3 \times 3$ unités de maille (soit 27 unités de maille) pour des concentrations inférieures à 4 molécules adsorbés.²⁵ Initialement conçu sur 1 double maille (encadré bleu sur la Figure I-2, gauche) pour la simulation Monte-Carlo, les boîtes de simulations de Ag@ZSM-5 et H@ZSM-5 ont été dupliqué selon les axes x , y et z . Les boîtes finales sont composé de $3 \times 3 \times 3$ doubles mailles (soit 54 maille unitaires) (Figure I-2). Les dimensions finales de la boîte de simulation selon les axes x , y et z sont respectivement de 60,21 Å, 59,76 Å et 80,52 Å.

Pour les nanoparticules d'argent, la diffusion a été étudiée à la surface d'une particule de 3nm de diamètre. Afin d'améliorer les statistiques de mesures pour les faibles concentrations la nanoparticule (encadré bleu sur la Figure II-15, droite) a été dupliquée 9 fois selon le plan (x , y). Les dimensions finales de la boîte de simulation selon les axes x , y et z sont respectivement de 180,00 Å, 180,00 Å et 60,00 Å.

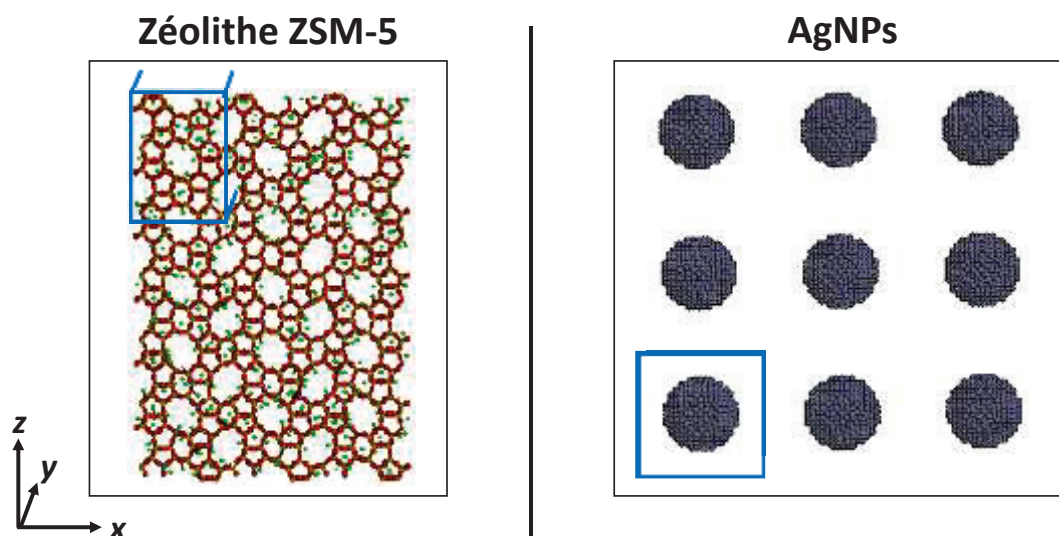


Figure II-15 | Représentation des systèmes modèles utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire. Les systèmes « unitaires », encadrés en bleu, ont été dupliqués x fois afin d'augmenter la taille des systèmes et d'avoir une meilleure statistique pour les simulations. (À gauche) réseau poreux de la zéolithe ZSM-5, sous forme argent ou hydrogène. (À droite) les nanoparticules d'argent d'une dimension de 3 nm.

Par rapport à la simulation Monte-Carlo, les systèmes étudiés sont plus imposants. Les boîtes de simulation de dynamique moléculaire pour la zéolithe et les nanoparticules d'argent contiennent, respectivement, environ 16000 et 11000 atomes (contre environ un millier d'atomes pour la modélisation Monte-Carlo). Le temps de calcul pour une simulation est majoritairement consacré à l'évaluation des interactions entre atomes qui varie suivant N^2 . Ainsi, augmenter le nombre d'atomes dans les systèmes conduit inévitablement à des temps de calcul plus importants. Malgré des systèmes plus imposants, les temps de calculs nécessaires à nos études restent 'raisonnables', environ 1 – 2 mois (soit entre 800 et 1600 heures de calcul) de par la parallélisation du calcul. Effectivement, contrairement à la simulation Monte-Carlo, la dynamique moléculaire peut être parallélisée entre plusieurs nœuds de calculs communiquant entre eux, ce qui permet d'étudier des systèmes plus volumineux. Le nombre de molécules étant constant, le système est découpé en plusieurs parties chacune traitée par un nœud de calcul spécifique. Dans nos simulations, chaque calcul a été parallélisé sur 8 nœuds de calcul.

En préambule des calculs de trajectoire, il est primordial d'avoir un système énergétiquement stable. La dynamique moléculaire ne peut se faire sur un système initial dont la position des atomes est totalement aléatoire. Le système doit être relaxé afin d'être énergétiquement stable.

II.2.1.2.f. Mise à l'équilibre des systèmes

Dans nos simulations, les configurations de départ utilisées sont extraites de la simulation Monte-Carlo. Chaque système étudié a été au préalable relaxé et équilibré énergétiquement par simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC). Pour cela, 1×10^8 pas de simulation Monte-Carlo ont été utilisés pour équilibrer le système. Le principe consiste à déterminer la configuration d'équilibre pour un système à température et potentiel chimique donnés, puis d'en étudier par dynamique moléculaire la trajectoire des atomes à partir de cette configuration.

La trajectoire des molécules est calculée en tenant compte des potentiels d'interaction entre les différents atomes. Les forces d'interaction entre les atomes est le paramètre physique essentiel à la bonne description d'un système.

II.2.1.2.g. Les forces d'interactions

L'ingrédient principal des simulations est la bonne description des forces d'interaction entre les atomes. La justesse du modèle d'interaction influe sur la qualité du résultat final. Dans le cas où les forces d'interaction sont préalablement obtenues à partir des premiers principes de la mécanique quantique ; on parle de dynamique moléculaire *ab initio*. Cependant, pour des raisons de taille de système et de temps de calcul, les forces d'interactions dérivent généralement d'un potentiel fixé empiriquement (les mêmes que ceux utilisés dans la méthode de Monte-Carlo) ; on parle alors de dynamique moléculaire dite classique. Dans notre cas, les potentiels d'interactions des différents atomes sont les mêmes que ceux utilisés pour les simulations Monte-Carlo. Les potentiels d'interaction utilisés sont référencés dans le Tableau II-1.

Le temps de calcul de la dynamique est fonction du pas de temps et du nombre de pas mais également du nombre d'interactions à prendre en compte. A chaque instant, l'énergie potentielle du système est calculée et le nombre d'interactions à prendre en

compte varie en N^2 (potentiels de paire). Au-delà d'une certaine distance interatomique (atome – atome), les interactions de Van der Waals deviennent négligeables. Ainsi, pour réduire le temps de calcul, une distance correspondant à une troncature sphérique (appelée aussi *cutoff*) est appliquée à chaque atome. Cela permet de diminuer le nombre d'interactions lié au calcul de l'énergie. La distance du *cutoff* correspond généralement à la moitié de la longueur du court plus coté de la boîte de simulation.

II.2.1.3. Détermination des coefficients d'auto-diffusion

La caractérisation de la diffusion dans les milieux poreux peut être rapidement sujette à des confusions du fait de l'existence de plusieurs coefficients différents. A l'échelle macroscopique, la diffusion des molécules de gaz est caractérisée par un coefficient de transport noté D_t . Dans ce cas, les paramètres concentration, pression et température sont importants et jouent sur les mesures.

Dans notre cas, la diffusion caractérisée est intra-cristalline. Les molécules de gaz se déplacent sous l'effet de l'agitation thermique mais ne sont en aucun cas soumis à des contraintes extérieures telles que des gradients de concentrations. La position des molécules de gaz, et donc la diffusion, est fonction du temps.

Le moyen le plus simple de déterminer le coefficient d'auto-diffusion d'un gaz est de le mesurer à parti du déplacement carré moyen MSD (pour Mean Square Displacement). Cependant, F. Villemot a montré dans sa thèse que cette méthode présentait quelques inconvénients pour l'étude de milieux hétérogènes tels que des solides poreux hiérarchisés.²⁶ En effet, la diffusion étant au sein de chacune des phases composant le système est différent et le régime Fickien (nécessaire pour appliquer la méthode MSD) n'est atteint qu'après un certain temps et les trajectoires à analyser doivent être suffisamment longues.

Une méthode alternative à cette méthode pour déterminer le coefficient d'auto-diffusion, pouvant donner une estimation sur des temps plus courts, est la méthode d'autocorrélation des vitesses.

En partant du fait que la position des atomes r^2 est l'intégrale de la vitesse v , la moyenne $\langle r^2 \rangle$ position des atomes est donnée par l'Eq. II-16 :

$$\begin{aligned}\langle r^2 \rangle &= \left\langle \left(\int_0^t v(t') dt' \right)^2 \right\rangle = 2 \int_0^t \int_0^{t'} \langle v(t') v(t'') \rangle dt' dt'' \\ &= 2 \int_0^t \int_0^{t'} \langle v(0) v(t' - t'') \rangle dt' dt''\end{aligned}\tag{Eq. II-16}$$

en supposant l'invariance par translation dans le temps (i.e. régime stationnaire), ce qui est vérifié pour un système à l'équilibre.

La relation entre le coefficient de diffusion D et la position r des atomes est donnée par l'Eq. II-17 :

$$2Dd = \frac{\partial \langle r^2 \rangle}{\partial t}\tag{Eq. II-17}$$

Ainsi, le coefficient d'auto-diffusion est donné par la relation de Green-Kudo (Eq. II-18) :

$$D_s = \frac{1}{d} \int_0^\infty \langle v(0) v(t') \rangle dt'\tag{Eq. II-18}$$

Où $v(0)$ est la vitesse initiale de l'atome et $v(t')$ est la vitesse à l'instant t' .

Cette relation relie le coefficient de diffusion à l'intégrale de la fonction d'auto-corrélation des vitesses. Cette méthode permet de calculer le coefficient d'auto-diffusion en prenant des trajectoires nettement plus courtes que nécessaire pour un calcul à partir du déplacement carré moyen.

Dans le cas présent d'un matériau hétérogène, composé de 2 phases principales qui sont le réseau de la zéolithe et les nanoparticules d'argent, nous décidons d'appliquer la méthode d'auto-corrélation des vitesses pour mesurer les coefficients d'auto-diffusion des gaz. De plus, cette méthode permet un gain de temps considérable sur les simulations de dynamique moléculaire.

II.2.2. Etude de la sélectivité

II.2.2.1. Théorie des Solutions Idéales Adsorbées

Myers et Praunitz ont développé en 1965 un modèle thermodynamique, appelé Théorie des Solution Adsorbées (AST).²⁷ L'objectif de cette théorie est de prédire les équilibres d'adsorption de gaz dans le cas d'un mélange.

La forme la plus simple de ce modèle est la théorie des solutions idéales adsorbées (IAST) qui approxime la phase gaz à un gaz parfait, et la phase adsorbée à une solution idéale. D'autres formes de cette théorie se sont développées permettant de tenir compte de la non-idéalité des phases gaz et phases adsorbées. Les plus connus sont la HIAST (Théorie des Solutions Idéales Adsorbées Hétérogènes), qui intègre l'hétérogénéité énergétique des surfaces d'adsorption, et la RAST (Théorie des Solutions Réelles Adsorbées) qui tient compte des coefficients d'activités en fonction de la composition du mélange (pas d'approximation à un coefficient d'activité unitaire).

Les travaux présentés dans ce manuscrit, centrés sur l'adsorption des gaz rares qui plus est à très faibles concentrations, semblent tout à fait adaptés à l'application de la forme simplifiée de la théorie AST. Le principe de ce modèle est décrit dans le paragraphe suivant. Souvent appliquée à des mélanges binaires, nous avons extrapolée celui-ci à un mélange à trois constituants.

II.2.2.1.a. IAST 2 corps

La théorie IAST, développée par Myers et Praunitz, repose sur un modèle purement thermodynamique, permettant de prédire l'isotherme d'adsorption d'un mélange binaire sur la base des équilibres d'adsorption (isothermes) en corps pur. La théorie AST est fondée sur l'égalité des potentiels chimiques entre la phase adsorbée et la phase gaz permettant d'obtenir la relation de base suivante :

$$\begin{array}{cc} \text{Phase gaz} & \text{Phase adsorbée} \\ P y_i \varphi_i = f_i^0(\pi_i) x_i \gamma_i & \end{array} \quad \text{Eq. II-19}$$

où P est la pression totale de la phase gaz et y_i et x_i sont les fractions molaires du composé i respectivement dans la phase gaz et la phase adsorbée. γ_i et φ_i sont le coefficient de fugacité du composant i dans la phase gazeuse et le coefficient d'activité du composant i dans la phase adsorbée (considérée liquide) alors que $f_i^0(\pi_i)$ est la fugacité du composé pur i à la température T et la pression d'étalement π du mélange. La pression d'étalement est, pour un système surfacique, l'analogue de la pression pour un système volumique.

Dans le cas de la théorie IAST, les coefficients de fugacité et d'activité sont considérés comme unitaires car la phase gaz et la phase adsorbée sont traitées comme idéales. De plus, la fugacité $f_i^0(\pi_i)$ du composé pur i est assimilée à sa pression partielle $P_i^0(\pi_i)$. La relation Eq. II-19 se simplifie pour donner l'équation Eq. II-20 qui servira de référence pour la résolution du modèle :

$$P y_i = P_i^0(\pi_i) x_i \quad \text{Eq. II-20}$$

Or, à ce stade, l'équation Eq. II-20 possède deux inconnues qui sont la pression partielle P_i^0 , correspondant à la pression d'étalement π_i à l'équilibre, et la fraction x_i de gaz adsorbé. La pression totale P et la composition de la phase gaz y_i étant connues car fixées par l'utilisateur. Pour résoudre le modèle IAST et déterminer les quantités q_i de gaz adsorbées, les fractions de gaz adsorbées doivent être calculées à partir de la relation Eq. II-20. Pour cela, nous devons dans un premier temps estimer la pression partielle P_i^0 des composés en corps purs correspondant à la pression d'étalement π_i des gaz sur la surface de l'adsorbant.

La pression partielle est reliée à la pression d'étalement par la relation de Gibbs (Eq. II-21) :

$$\frac{\pi A}{RT} = \int_0^{P_i^0} \frac{n_i(P_i^0)}{P_i} dP \quad \text{Eq. II-21}$$

où A est la surface spécifique de l'adsorbant et $n_i(P_i^0)$ est l'isotherme d'adsorption du composé i en corps pur.

Prenons un mélange binaire composé des gaz A et B. Le principe de résolution des équations pour déterminer les valeurs de $P_i^0(\pi_i)$ est présenté dans la Figure II-16.

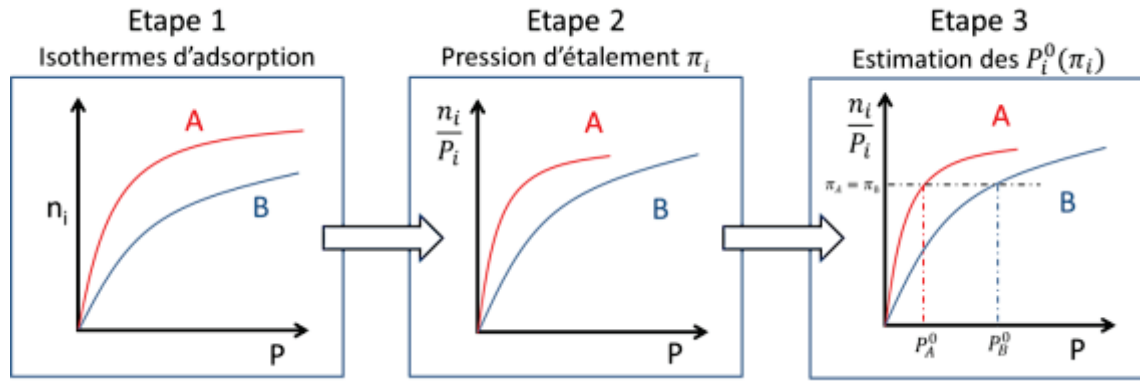


Figure II-16 | Principe de résolution de la théorie IAST pour déterminer les pressions partielles P_i^0 des composés en phases gaz purs équivalentes aux pressions d'étalement π_i dans la phase adsorbée. Ces valeurs sont déterminées pour résoudre la théorie IAST et déterminer les quantités de gaz adsorbées.

L'application de l'équation Eq. II-20 au gaz A et B donne le jeu d'équation (Eq. II-22 et Eq. II-23) suivant avec 4 inconnues qui sont x_i et P_i^0 pour chacun des composés A et B :

$$Py_A = P_A^0 x_A \quad \text{Eq. II-22}$$

$$P(1 - y_A) = P_B^0(1 - x_A) \quad \text{Eq. II-23}$$

Pour estimer les fractions (de gaz) de A et de B adsorbées, il est dans un premier temps nécessaires d'estimer les valeurs de P_i^0 (pression partielle corps purs) correspondant aux pressions d'étalement du gaz adsorbé. A partir des isothermes $n_i(P_i^0)$ pour les corps purs (composés A et B), nous pouvons tracer les pressions d'étalement $n_i(P_i^0)/P_i = f(P_i)$ (Figure II-16 – Etape 2)

La théorie IAST impose que les pressions d'étalement ainsi générées par chaque composant soient égales dans le mélange. La détermination des pressions partielles est alors régie par l'égalité des pressions d'étalements π_i (Eq. II-24) :

$$\int_0^{P_A^0} \frac{n_A(P_A^0)}{P} dP = \int_0^{P_B^0} \frac{n_B(P_B^0)}{P} dP \quad \text{Eq. II-24}$$

Ainsi, pour une pression d'étalement donnée correspond une pression partielle P_A^0 et P_B^0 (Figure II-16– Etape 3). Connaissant P_A^0 et P_B^0 , la composition de la phase adsorbée x_A et x_B est calculée à partir des équations Eq. II-22 et Eq. II-23.

A noter qu'aux pressions partielles P_A^0 et P_B^0 correspondent des quantités de gaz adsorbées q_A^0 et q_B^0 , extraites des isothermes en corps pur. Au final, la quantité de gaz totale adsorbée q_t est obtenue par l'équation suivante (Eq. II-25) :

$$\frac{1}{q_t} = \sum_i^n \frac{x_i}{q_i^0(P_i^0)} \quad \text{Eq. II-25}$$

Les quantités individuelles de gaz adsorbées sont obtenues par la relation suivante (Eq. II-26) :

$$q_i = q_t x_i \quad \text{Eq. II-26}$$

II.2.2.1.b. IAST 3 corps

La théorie IAST, écrite pour un système binaire, peut être extrapolée à l'étude d'un mélange ternaire.²² Le principe de résolution du modèle est basé sur le même principe et sur les mêmes équations de base que pour un mélange binaire, à la différence que le nombre d'inconnues est de 6 avec : x_i et P_i^0 pour le composé A , B et C .

Comme précédemment, les termes concernant les isothermes d'adsorption des corps purs $n_i(P_i^0)$, la composition molaire de la phase gaz (y_i) et la pression totale du système (P) sont connus.

L'égalité des pressions d'étalement devient donc (Eq. II-27) :

$$\int_0^{P_A^0} \frac{n_A(P_A^0)}{P} dP = \int_0^{P_B^0} \frac{n_B(P_B^0)}{P} dP = \int_0^{P_C^0} \frac{n_C(P_C^0)}{P} dP \quad \text{Eq. II-27}$$

Où P_A^0, P_B^0, P_C^0 vérifient les équations Eq. II-27 et Eq. II-28.

$$\sum_i^n x_i = \frac{Py_A}{P_A^0} + \frac{Py_B}{P_B^0} + \frac{Py_C}{P_C^0} = 1 \quad \text{Eq. II-28}$$

Les quantités de gaz adsorbées q_i sont calculées comme précédemment à partir de l'équation Eq. II-26.

Références bibliographiques

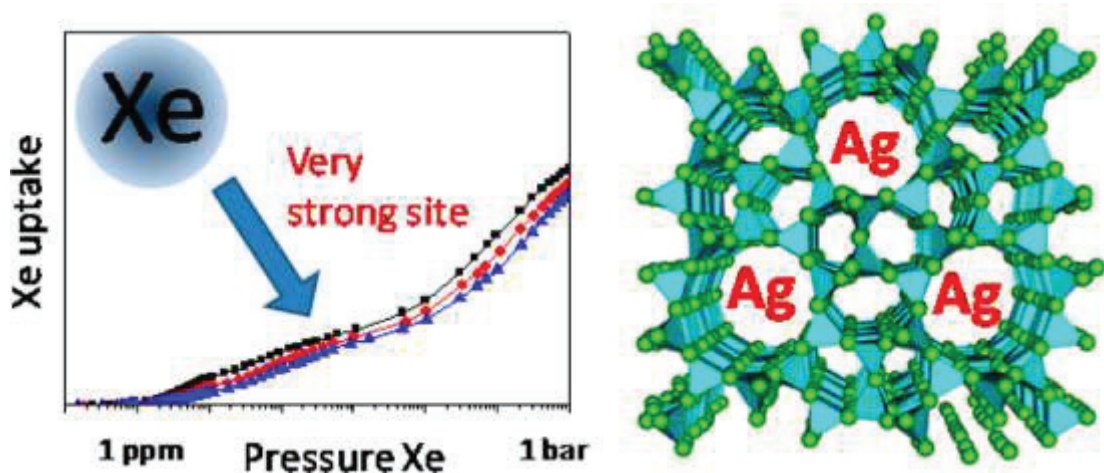
- (1) Jeffroy, M.; Boutin, A.; Fuchs, A. H. Understanding the Equilibrium Ion Exchange Properties in Faujasite Zeolite from Monte Carlo Simulations *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 15059–15066.
- (2) Kuznicki, S. M. Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites. U.S. Patent 5,011,591, **1991**.
- (3) Gueibe, C.; Camps, J.; Van Der Meer, K. Xenon Mitigation Project – Phase I : Adsorption Materials. SCK-CEN-BLG-1099, ISSN 1379-2407, **2014**.
- (4) Myers, A. L.; Valenzuela, D. P. Adsorption Equilibrium Data Handbook; Prentice Hall: Englewood Cliffs, NJ, **1989**.
- (5) Sircar, S. Excess Properties and Thermodynamics of Multicomponent Gas Adsorption. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1985**, *81*, 1527-1540.
- (6) Sitaud, B.; Solari, P. L.; Schlutig, S.; Llorens, I.; Hermange, H. Characterization of Radioactive Materials using the MARS Beamline at the Synchrotron SOLEIL. *J. Nucl. Mater.* **2012**, *425*, 238-243.
- (7) Abrioux, C.; Coasne, B.; Maurin, G.; Henn, F.; Boutin, A.; Di Lella, A.; Nieto-Draghi, C.; Fuchs, A. H. A Molecular Simulation Study of the Distribution of Cation in Zeolites. *Adsorption* **2008**, *14*, 743-754.
- (8) Lowenstein, W. The Distribution of Al in the Tetrahedra of Silicates and Aluminates. *Am. Mineral.* **1954**, *39*, 92–96.
- (9) Catlow, C. R. A.; Freeman, C. M.; Vessal B.; Tomlinson S. M.; Leslie M. Molecular Dynamics of Hydrocarbon Diffusion in Zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1991**, *87*, 1947-1950.
- (10) Van Beest, B. W. H.; Kramer, G. J.; Van Santen, R. A. Force Fields for Silica and Aluminophosphates Based on Ab Initio Calculations. *Phys. Rev. Lett.* **1990**, *64*, 1955-1958.

- (11) Frenkel, D.; Smitt, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*, 2nd ed.; Academic press: London, **2002**.
- (12) Nicholson, D.; Parsonage, N. G. *Computer Simulation and the Statistical Mechanical Theory of Adsorption*; Academic Press: London, **1982**.
- (13) Van Loef, J. J. On the Thermodynamics Properties of Liquid Radon-222. *Physica* **1981**, *103B*, 362-364.
- (14) Mayo, S. L.; Olafson, B. D.; Goddard, W. A. DREIDING: A Generic Force Field for Molecular Simulations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8897-8909.
- (15) Skoulidas, A. I.; Sholl, D. S. Transport Diffusivities of CH₄, CF₆, He, Ne, Ar, Xe and SF₆ in Silicalite from Atomistic Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5058-5067.
- (16) Pickett, S. D.; Nowak, A. K.; Thomas, J. M.; Peterson, B. K.; Swift, J. F. P., Cheetham, A. K.; den Ouden, C. J. J.; Smit, B.; Post, M. F. M. Mobility of Adsorbed Species in Zeolites: A Molecular Dynamics Simulation of Xenon in Silicalite. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1233-1236.
- (17) Haynes, W. M. *Polarizabilities of Atoms and Ions in Solids*; in *HandBook of Chemistry and Physics*, 95th Edition, CRC Press/Taylor and Francis, **2014**.
- (18) Pellenq, R. J. M.; Nicholson, D. Grand Ensemble Monte Carlo Simulation of Simple Molecules Adsorbed in Silicalite-1 Zeolite. *Langmuir* **1995**, *11*, 1626-1635.
- (19) Berthelot, D. Sur le Mélange des Gaz. *Comptes Rendus Hebdomadaires des Séances de l'Académie des Sciences* **1898**, *126*, 1703-1855.
- (20) Lorentz, H. A. Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der Kinetischen Theorie der Gase. *Ann. Phys.* **1881**, *248*, 127-136.
- (21) Timpel, D.; Scheerschmidt, K.; Garofalini, S. H. Silver Clustering in Sodium Silicate Glasses: A Molecular Dynamics Study. *J. Non-Crist. Solids* **1997**, *221*, 187-198.
- (22) Potoff, J. J.; Siepmann, J. I. Vapor-Liquid Equilibria of Mixtures Containing Alkanes, Carbon Dioxide, and Nitrogen. *AIChE J.* **2001**, *47*, 1676-1682.

- (23) Herdes, C.; Lin, Z.; Valente, A.; Coutinho, J. A. P.; Vega, L. F. Nitrogen and Water Adsorption in Aluminium Methylphosphate α : A Molecular Simulation Study. *Langmuir* **2006**, *22*, 3097-3104.
- (24) Verlet, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98-103.
- (25) Skoulidas, A. I.; Sholl, D. S. Transport Diffusivities of CH₄, CF₆, He, Ne, Ar, Xe and SF₆ in Silicalite from Atomistic Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5058-5067.
- (26) Villemot, F. *Adsorption et transport dans des solides poreux hiérarchisés*. Thèse de l'école normale supérieure de chimie de Montpellier, **2014**.
- (27) Myers, A. L.; Prausnitz J. M. Thermodynamics of mixed-gas adsorption. *AIChE J.* **1965**, *11*, 121-127.

Chapitre III

Travaux antérieurs du laboratoire pour la capture du xénon dans des zéolithes dopées à l'argent



III. Travaux antérieurs du laboratoire pour la capture du xénon dans des zéolithes dopées à l'argent

Une dizaine d'année après l'installation de la première station SPALAX sur le réseau mondial de l'OTICE, le CEA, développeur du système, a été confronté à l'obsolescence de certains composants. Afin de pérenniser les performances du procédé et d'ouvrir de nouvelles voies de développement, le CEA a étudié la possibilité de remplacer certains composants dont les matériaux adsorbants utilisés dans le SPALAX. L'objectif est de pouvoir améliorer les performances du procédé en termes de capacités d'adsorption du xénon, de facteur de concentration en xénon, de séparation xénon – radon, de stabilité ou vieillissement, etc.

En 2010, une collaboration avec l'IRCE de Lyon (Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon) a débuté afin d'étudier l'adsorption du xénon dans des matériaux microporeux de types zéolithes. Sur la base d'une étude bibliographique et de l'expertise scientifique des deux parties, un accord a été trouvé pour cibler les zéolithes dopées à l'argent comme le matériau de choix pour la poursuite des recherches.

III.1. Sélection d'une zéolithe et influence du dopage à l'argent

III.1.1. Le choix des zéolithes

Dans un premier temps, la réflexion s'est portée sur la sélection des zéolithes à étudier pour l'adsorption du xénon. Sur la base des critères structuraux, physico-chimiques et de disponibilité commerciale, point crucial dans le cadre d'un procédé industriel, différentes zéolithes ont été sélectionnées et approvisionnées. Parmi elles, certaines familles de zéolithes ont été ciblées, notamment les zéolithes de type FAUJASITE (FAU), MFI (Modernite Inverted Framework), LTA (Linde Type A) et BEA. L'adsorption du xénon a ainsi été étudiée dans les zéolithes 4A, 5A, ou encore NaX, NaY, Na-PZ-2/25 (plus communément appelée ZSM-5), Na-PZ-2/40, Na-PB et dans leurs dérivées partiellement et totalement échangés à l'argent.

Les zéolithes sont des matériaux cristallins qui se différencient par la forme du réseau, la taille des pores et la composition chimique (*i.e.* rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$). Les principales caractéristiques des zéolithes citées ci-dessus sont présentées dans le Tableau III-1.

Tableau III-1 | Liste des zéolithes étudiées (références, noms, types, fournisseurs) et de leurs caractéristiques (taille de pore, composition).

Zéolithe	Type	Fournisseurs	Taille des pores (Å)	Composition
4A	LTA	Alfa Aesar	4	$\text{Na}_2\text{O})_1 (\text{Al}_2\text{O}_3)_1 (\text{SiO}_2)_2 (\text{H}_2\text{O})_x$
5A	LTA	Sigma Aldrich	5	0,8 CaO 0,2 Na_2O
NaX	FAU	UOP	7,4	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 1,1$
NaY	FAU	Toyo Soda	7,4	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 5,6$
Na-PZ-2/25	MFI	ZeoChem	5,5	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$
Na-PZ-2/40	MFI	ZeoChem	5,5	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$
Na-PB	BEA	ZeoChem	5,6 et 7,5	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 20$

La taille de pore des zéolithes sélectionnées doit être supérieure à la taille de la molécule de xénon pris comme son diamètre cinétique (3,96 Å). Les zéolithes présentant *a priori* une taille de pore la plus appropriée pour la capture du xénon sont les zéolithes de type LTA et MFI, car proches de la dimension de la molécule de xénon. Ensuite, la sélection présente également des zéolithes avec des rapports $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ très différents, ce qui permet d'étudier l'effet de composition et de structure.

III.1.2. Effet bénéfique de l'argent

L'effet bénéfique du dopage à l'argent sur l'adsorption du xénon, notamment aux basses pressions partielles, a été confirmé par la mesure des isothermes d'adsorption à 303 K (Figure III-1). Afin d'améliorer la lisibilité des figures, seules les isothermes d'adsorption du xénon dans les zéolithes X et ZSM-5 sont présentées en Figure III-1. L'isotherme d'adsorption du xénon dans le charbon actif actuellement en place dans le procédé SPALAX est également présentée afin de mettre en évidence l'intérêt des zéolithes.

Tous les résultats donnés dans la suite de ce chapitre sont extraits des rapports de résultats de la collaboration entre le CEA et l'IRCELyon.

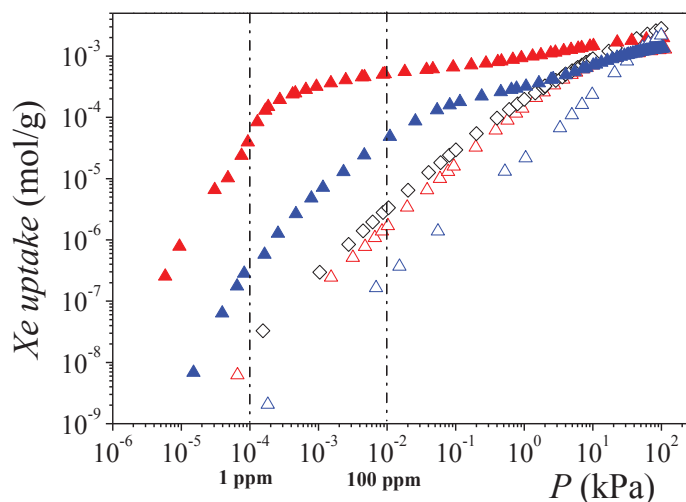


Figure III-1 | Isothermes expérimentales du xénon à 303 K dans la zéolithe Na-ZSM-5 (\triangle), Ag@ZSM-5 (\blacktriangle), NaX (\triangle), AgX (\blacktriangle) et du charbon actif Merck (\diamond) actuellement en place sur le procédé SPALAX. Les isothermes en échelle logarithmique permettent de visualiser les capacités d'adsorption aux basses pressions partielles de xénon (10^{-4} à 10^{-2} kPa, équivalent à des concentrations de xénon de 1 à 100 ppm. Domaine d'intérêt pour les applications SPALAX).

Les isothermes d'adsorption du xénon confirment le rôle bénéfique du dopage à l'argent. Le dopage à l'argent des zéolithes permet d'augmenter considérablement les capacités d'adsorption de celles-ci, notamment dans le domaine des basses pressions de xénon. Pour la première fois, la présence de deux sites d'adsorption du xénon dans certaines zéolithes dopées à l'argent a été mise en évidence, dont un site spécifique intervenant aux basses pressions partielles. Parmi les différents matériaux étudiés, la zéolithe Ag@ZSM-5 est celle qui présente les meilleures capacités d'adsorption du xénon dans le domaine des concentrations d'intérêt.

Afin d'étudier l'effet de la composition chimique (*i.e.* rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$) sur les capacités d'adsorption, la même étude a été réalisée avec la zéolithe PZ-2/40 qui possède une structure identique à la ZSM-5 mais qui diffère par le taux d'aluminium introduit dans le réseau.

III.1.3. Paramètres influençant les capacités d'adsorption

Les résultats précédents montrent que les capacités d'adsorption du xénon varient fortement en fonction du matériau de base. En parallèle, il apparaît clairement que l'introduction d'argent dans le matériau a un effet positif sur les propriétés d'adsorption.

III.1.3.1. Effet du taux de dopage

L'influence du taux de dopage sur les capacités d'adsorption a été mise en évidence en comparant les isothermes d'adsorption du xénon dans des zéolites partiellement et totalement échangées à l'argent (Figure III-2). Pour les zéolites partiellement échangées, le taux de d'échange est d'environ 50%.

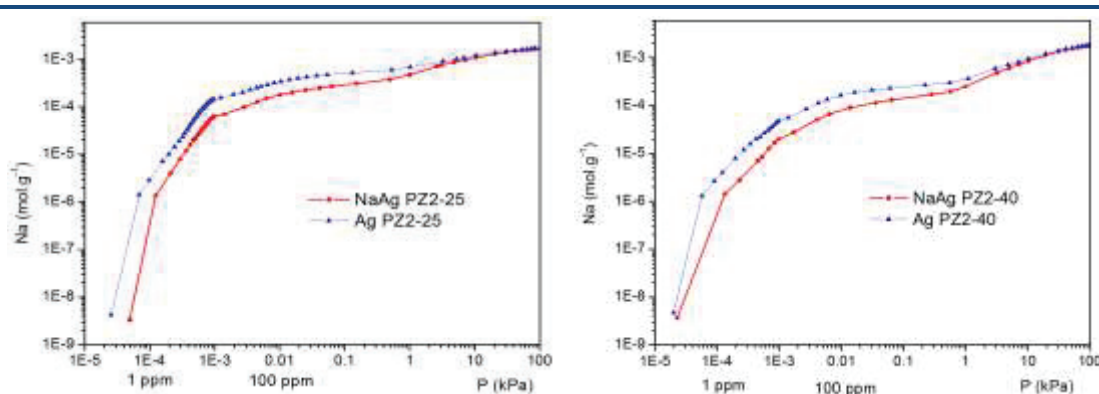


Figure III-2 | Isothermes d'adsorption du xénon à 303 K dans la zéolithe ZSM-5 de type MFI (nom commercial : PZ-2/25, rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 25$) (gauche) et dans la zéolithe PZ-2/40 (rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3 = 40$) (droite) partiellement (●) et totalement (▲) échangée à l'argent.

Premièrement, les isothermes confirment la supériorité de la zéolithe ZSM-5 (ou PZ-2/25) échangée à l'argent pour l'adsorption du xénon aux basses pressions partielles. Ensuite, les résultats confirment le rôle du dopage à l'argent des zéolites. Il apparaît clairement que les zéolites 100% échangées sont plus performantes que celles partiellement échangées. De plus, pour une même zéolithe, une corrélation entre le taux de dopage (*i.e.* la quantité d'argent introduite) et la capacité d'adsorption de xénon est observée.

III.1.3.2. Composition chimique (rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$)

Sur la base de la Figure III-2, l'hypothèse précédente est confirmée avec l'étude de l'adsorption du xénon dans une zéolithe identique à la zéolithe ZSM-5 en termes de structure mais différente de par son rapport Si/Al. La zéolithe PZ-2/40 possède un taux d'aluminium moins important (*i.e.* rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus grand) ce qui se traduit par un pourcentage d'argent massique plus faible après échange. En effet, le rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ reflète directement le taux de charge à compenser dans la zéolithe. Plus ce rapport est faible (*i.e.* taux d'aluminium important), plus la charge à compenser par le contre ion est importante et meilleur est le taux d'introduction d'argent dans le matériau. Cette étude, semblable à celle réalisée avec l'échange partiel des zéolithes, permet de confirmer le rôle du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ sur les capacités d'adsorption.

La même conclusion que précédemment peut être extraite des isothermes. En tenant compte du fait que le pourcentage massique d'argent dans la zéolithe PZ2/40 est moins important, il est clairement possible de relier les capacités d'adsorption du xénon du matériau aux différents taux d'argent introduit. Néanmoins, cette hypothèse n'est pas une généralité.

III.1.3.3. Effet de la structure

La corrélation entre capacité d'adsorption et taux d'argent ne semble possible que pour des zéolithes de même structure. Sur la base des isothermes du xénon dans la zéolithe Ag@X et Ag@ZSM-5 (Figure III-1), cette corrélation est fausse. Effectivement, la zéolithe Ag@X qui présente un taux d'argent d'environ 30 %wt (contre 11 %wt pour Ag@ZSM-5) présente des capacités d'adsorption bien inférieures, ce qui est contraire à nos attentes.

III.2. Conclusions

L'adsorbant qui présente les capacités d'adsorption du xénon les plus élevées dans la gamme des basses pressions partielles (mimétiques des concentrations de xénon dans l'azote comprises entre 1 – 100 ppm) est la zéolithe Ag@ZSM-5. Ses capacités d'adsorption sont 100 à 1000 fois supérieures à celles du charbon actif en fonction de la concentration de xénon. Ainsi, d'un point de vue industriel, ces résultats font de la zéolithe Ag@ZSM-5 un matériau de premier choix pour la poursuite des études.

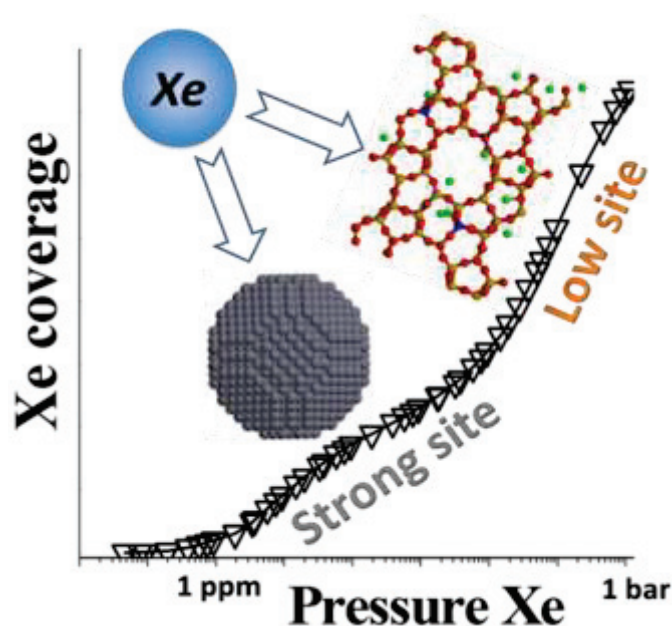
Les capacités d'adsorption du xénon d'une zéolithe dépendent de deux paramètres qui sont (1) le taux d'argent introduit et (2) la structure de la zéolithe. En effet, pour une zéolithe donnée les meilleures capacités d'adsorption sont obtenues après l'échange total (taux d'échange de 100%) du sodium par de l'argent. Néanmoins, dès lors que la structure de la zéolithe est modifiée, la relation entre les capacités d'adsorption et le taux d'argent n'est plus vérifiée. Les connaissances actuelles ne permettent pas d'expliquer ce phénomène et une caractérisation profonde des phénomènes d'adsorption est nécessaire. Certes, l'introduction d'argent dans la zéolithe modifie les propriétés d'adsorption de la zéolithe, cependant de nombreuses interrogations se posent : Quelle est le rôle de l'argent ? Quels sont les sites d'adsorption ? Quelle est le rôle de la structure de la zéolithe utilisée pour le dopage ? Dans l'état actuel des études de l'adsorption dans les zéolithes, seules les modélisations moléculaires de types DFT (Density Functionnal Theory) et/ou Monte-Carlo permettraient d'identifier les paramètres qui régissent l'adsorption du xénon à l'échelle microscopique. Les raisons pour lesquelles les capacités d'adsorption du xénon sont augmentées dans le cas de certaines zéolithes dopées à l'argent ne sont pas clairement connues ; sans quoi, le développement d'adsorbant de types zéolithes échangées se déroule par un procédé itératif de type « essai-erreur ».

Les résultats de cette étude de l'effet du dopage à l'argent, de la structure et de la composition chimique des zéolithes ont été publiés dans *Journal of Physical Chemistry C* :

Daniel, C.; Elbaraoui, A.; Aguado, S.; Springuel-Huet, M. A.; Nossov, A.; Fontaine, J. P.; Topin, S.; Taffary, T.; Deliere, L.; Schuurmann, Y.; Farrusseng, D. Xenon Capture on Silver-Loaded Zeolites : Characterization of a Very Strong Adsorption Sites. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15122-15129.

Chapitre IV

Adsorption des gaz rares dans des zéolithes échangées à l'argent – Rôle des nanoparticules de métaux supportées



IV. Adsorption des gaz rares dans des zéolithes échangées à l'argent – Rôle des nanoparticules de métaux supportées

Cette partie est consacrée au couplage des études expérimentales et de la modélisation moléculaire Monte-Carlo pour étudier les phénomènes d'adsorption à l'échelle microscopique. L'objectif est notamment d'identifier les paramètres qui contrôlent l'adsorption du xénon aux basses pressions partielles. La majeure partie des expérimentations (théoriques et appliquées) a été réalisée sur la zéolithe Ag@ZSM-5 totalement échangée du fait de ses importantes capacités d'adsorption. Outre la compréhension des phénomènes d'adsorption, les résultats ont permis d'ouvrir de nouveaux axes de recherches dans le développement de matériaux.

IV.1. Introduction

Dans les années 1970, Barrer *et al.* ont montré le rôle de l'argent sur l'augmentation des capacités d'adsorption du xénon dans les zéolithes.^{1,2,3} Les isothermes d'adsorption montrent que le xénon est plus fortement adsorbé dans les zéolithes échangées à l'argent que dans leurs formes non échangées. Par la suite, de nombreuses études ont confirmé l'effet bénéfique du dopage à l'argent sur l'adsorption du xénon en mesurant des données thermodynamiques. Les chaleurs isostériques d'adsorption du xénon sont estimées par Watermann *et al.* à $-18.5 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour la zéolithe Y sous forme sodique et à $-31.0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ dans la même zéolithe échangée à l'argent.⁴ L'effet bénéfique du dopage à l'argent a également été reporté pour les zéolithes Ag-modernite,⁵ Ag-ETS-10,⁶ Ag-Chabazite et Ag-ZSM-5.⁷ Plus récemment, une étude a été réalisée (Chapitre III) sur l'adsorption du xénon à très basses concentrations (i.e. xénon dans l'air, environ 0,1 ppm = 10^{-5} kPa) dans des zéolithes échangées à l'argent.⁸ Pour la première fois, nous avons montré que les zéolithes échangées pouvaient présenter un ou deux sites d'adsorption du xénon en fonction du type de zéolithe et du taux de dopage. La présence d'un site « fort » d'adsorption du xénon à basses concentrations (0.1 à 100 ppm, soit une gamme de pression partielle de 10^{-5} à 10^{-2} kPa), a été mise en évidence dans certaines zéolithes

échangées à l'argent. Des chaleurs isostériques d'adsorption relativement élevées ont été calculées par application du modèle de Langmuir pour ce site fort : -35 kJ.mol^{-1} pour la zéolithe Ag@X et -40 kJ.mol^{-1} pour la zéolithe Ag@ZSM-5. De plus, la zéolithe Ag@ZSM-5 est celle qui présente actuellement les meilleures capacités d'adsorption de xénon à basses concentrations de xénon jamais répertoriées, ce qui en fait un matériau de premier choix pour nos études.

Des études par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) ont d'abord attribué l'interaction spécifique entre le xénon et les zéolithes échangées à l'argent à la forme cationique de l'argent intégré dans le réseau de la zéolithe.^{9,10} Plus récemment, des études théoriques en DFT (Density Functionnal Theory) ont permis de calculer que l'adsorption du xénon pouvait se produire sur des clusters d'argent, composés de quelques atomes, formés dans le réseau de la zéolithe.¹¹ Cependant, des différences sont observées entre les chaleurs isostériques d'adsorption théoriques sur les clusters estimées à -14 kJ.mol^{-1} et les chaleurs expérimentales d'environ -30 à -40 kJ.mol^{-1} . Plus récemment, Kuznicki *et al.* ont montré la présence de nanoparticules d'argent en surface du matériau microporeux de type titanosilicate apparenté à une zéolithe, appelée Ag@ETS-10.⁶ Les chaleurs d'adsorption du xénon dans l'Ag@ETS-10, répertoriées entre -40 kJ.mol^{-1} et -90 kJ.mol^{-1} en fonction du taux de remplissage, sont actuellement les plus élevées connues de la littérature pour la physisorption du xénon. Pour expliquer l'augmentation des capacités d'adsorption du xénon suite au dopage à l'argent, les auteurs ont émis l'hypothèse d'une interaction forte avec des nanoparticules d'argent sans fournir de données spécifiques.

La réduction de l'argent et la formation de particules d'argent dans les matériaux poreux sous l'effet d'un traitement thermique, même sous atmosphère inerte, est un phénomène couramment évoqué dans la littérature. La déshydratation de la zéolithe conduit à la réduction « automatique » de l'argent cationique en atomes d'argent métallique.¹² Ensuite, lorsque la température du traitement thermique est supérieure à la température de Tamann^a d'un élément, sa mobilité augmente.¹³ Dans le cas de l'argent, un traitement thermique supérieur à 370°C (température de Tamann de l'argent) conduit à la mobilité des atomes d'argent pour former des nanoparticules et/ou des clusters.^{14,15} La formation

^a La température de Tamann est la température à partir de laquelle l'énergie fournie permet l'auto mobilité et la réactivité des atomes. C'est la température à partir de laquelle les phénomènes de frittage sont observés.

de nanoparticules a été observée dans différentes zéolithes dont des zéolithes avec des pores de petites tailles comme la zéolithe Ag-natrolite.¹⁶ L'auto-réduction de l'argent a également été observée dans des matériaux de type Metal-Organic Framework (MOF), comme Ag@MOF-74Ni.¹⁷ La présence d'eau dans le réseau de la zéolithe peut également conduire à la formation de nanoparticules/clusters d'argent de type Ag_m^{n+} .¹⁸

En résumé, les mécanismes de physisorption du xénon dans les zéolithes échangées à l'argent proposés dans la littérature, qui s'appuient à la fois sur des données expérimentales et théoriques, sont quelque peu contradictoires. A ce jour, la nature des sites d'adsorption du xénon reste une question ouverte à laquelle il est important d'apporter des réponses. En outre, les sites « forts » d'adsorption récemment mis en évidence dans certaines zéolithes échangées à l'argent n'ont pas été étudiés en détail. Au-delà de la caractérisation des sites d'adsorption, la compréhension des phénomènes mis en jeu est indispensable car elle permet de définir les paramètres clés pour la synthèse d'un adsorbant particulièrement efficace pour la capture du xénon, notamment aux faibles concentrations. L'étude des mécanismes d'adsorption s'avère cependant complexe car aucune des techniques expérimentales de caractérisation ne permet de quantifier, précisément, les différentes formes d'argent pouvant être présentes (cations, clusters chargés ou non, oxyde d'argent et/ou nanoparticules). Ainsi, afin de sonder l'adsorption du xénon à l'échelle moléculaire, l'apport de la modélisation est primordial notamment lorsqu'elle est associée aux études expérimentales.

Dans le chapitre suivant, nous fournissons une étude détaillée des phénomènes d'adsorption du xénon dans la zéolithe Ag@ZSM-5, identifiée comme la plus efficace. Le but de ce travail a été de déterminer l'origine des sites d'adsorption responsables de l'augmentation des propriétés d'adsorption des zéolithes échangées à l'argent. En premier lieu, le matériau a été caractérisé par différentes techniques expérimentales. Utilisés comme données d'entrée pour la simulation, ces résultats ont permis de définir les modèles à étudier et caractériser l'adsorption du xénon par modélisation. Enfin, nous montrerons tout l'intérêt et l'apport de la simulation avec le développement d'un modèle « simple » permettant de prédire l'adsorption des différents gaz.

Les résultats majeurs de cette étude ont donné lieu à une publication scientifique dans le *Journal of Physical Chemistry C* et un article de vulgarisation dans la revue *Chocs Avancées* du CEA. Les références des articles sont :

Deliere, L.; Topin, S.; Coasne, B.; Fontaine, J.-P.; De Vito, S.; Den Auwer, C.; Solari, P. L.; Daniel, C.; Schuurmann, Y.; Farrusseng, D. Role of silver nanoparticles in enhanced xenon adsorption using silver-loaded zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25032-25040

Deliere, L.; Topin, S.; De Vito, S. augmentation des Capacités d'Adsorption du Xénon par Dopage à l'Argent d'une Zéolithe – Rôle des Nanoparticules d'Argent. *Chocs Avancées* 2014. **2015**.

IV.2. Identification des sites d'adsorption du xénon à l'échelle moléculaire dans la zéolithe échangée à l'argent Ag@ZSM-5

IV.2.1. Adsorption du xénon dans Ag@ZSM-5

L'isotherme d'adsorption du xénon dans la zéolithe Na-ZSM5 (Figure III-1) est une isotherme classique de type I qui est caractéristique d'une adsorption dans un solide microporeux tel que la zéolithe. L'adsorption varie cependant, notamment aux basses pressions, lorsque la zéolithe est échangée avec un métal comme l'argent. Ainsi, l'isotherme en échelle linéaire (Figure IV-1, insert) montre un gain important des capacités d'adsorption du xénon pour la forme échangée à l'argent. L'isotherme d'adsorption du xénon dans la zéolithe Ag@ZSM-5 (Figure IV-1) présente deux pentes distinctes qui correspondent à deux sites d'adsorption différents : (1) un site « fort » d'adsorption responsable de l'adsorption à basses pressions partielles (de 10^{-5} à 10^{-1} kPa), noté « site II », et (2) un site faible intervenant à plus hautes pressions, noté « site I ».⁸

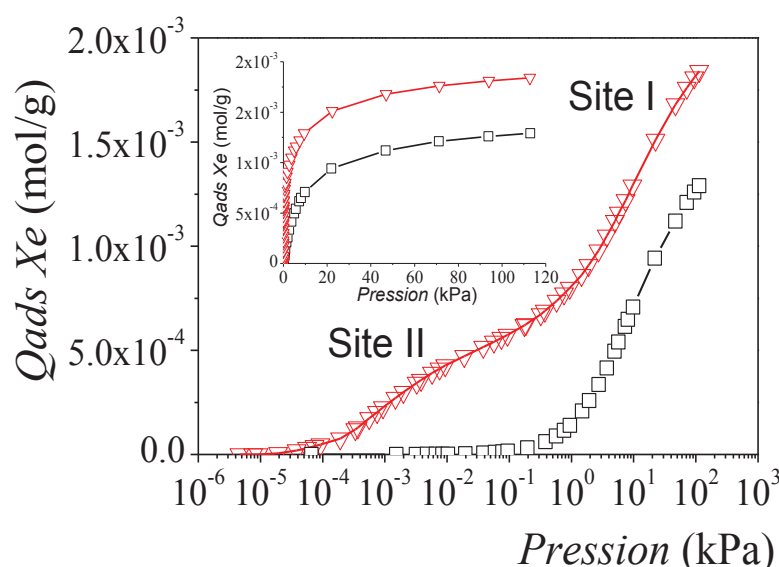


Figure IV-1 | Isothermes expérimentales du xénon à 298 K dans la zéolithe Na-ZSM-5 (□) et Ag@ZSM-5 (▽). Isotherme en échelle logarithmique – mise en évidence de la présence de deux sites d'adsorption. (Insert) Isotherme en échelle linéaire – adsorption dans les hautes pressions.

Il est à noter que la forme de l'isotherme d'adsorption du xénon dans la zéolithe Na-ZSM-5 est similaire à celle de Ag@ZSM5 pour la partie haute pression. D'un point de vue thermodynamique, les chaleurs d'adsorption ont été estimées par la méthode de Clausius – Clapeyron^{4,5} via le logiciel fourni avec l'analyseur de sorption volumétrique. La Figure IV-2 représente les chaleurs d'adsorption en fonction du taux de recouvrement de xénon. Pour cela, les isothermes d'adsorption ont été réalisées à différentes températures : 278 K, 298 K et 373 K. Pour comparaison, les chaleurs d'adsorption du xénon dans deux charbons actifs (actuellement en place dans le procédé du SPALAX) ont été également mesurées.

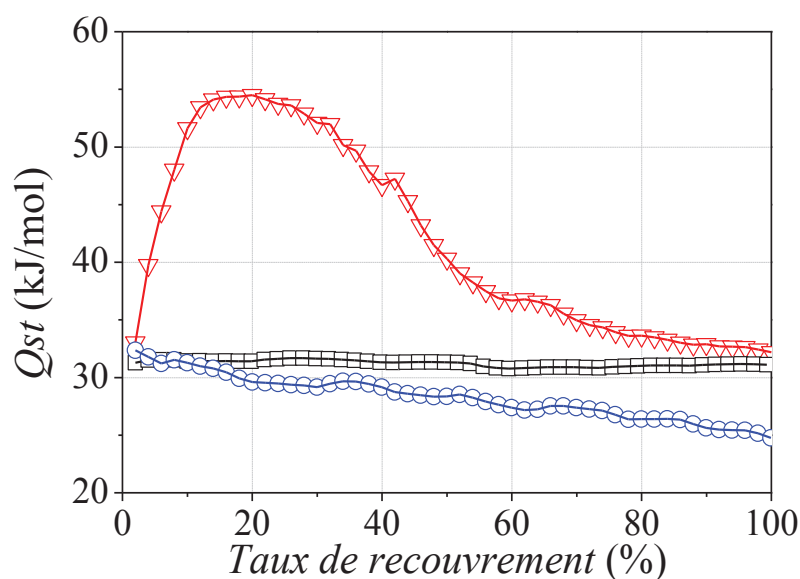


Figure IV-2 | Chaleurs isostériques d'adsorption du xénon dans la zéolithe Na-ZSM-5 (\square), Ag@ZSM-5 (∇) et dans un charbon actif (\circ) estimées à partir du logiciel de traitement du BelsorpMax (méthode de Clausius-Clapeyron).

La chaleur d'adsorption du xénon dans la zéolithe non échangée Na-ZSM-5 calculée à $31,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ est similaire à celle du charbon actif (32 kJ.mol^{-1} pour les premiers atomes adsorbés à 25 kJ.mol^{-1}) qui est en accord avec les valeurs de la littérature.¹⁹ La chaleur d'adsorption du xénon dans Na-ZSM-5 est, quant à elle, supérieure aux valeurs qui sont habituellement relevées dans la littérature pour les zéolites sodiques (autour de 20 kJ.mol^{-1}).^{4,19} Cette valeur confirme l'intérêt initial porté à la zéolithe ZSM-5 pour l'adsorption du xénon. Seul Kuznicki *et al.* ont présenté des valeurs proches de 30 kJ.mol^{-1} (27 kJ.mol^{-1}) pour l'adsorption du xénon dans l'ETS-10 sodique (matériau microporeux de type titanosilicate, apparenté à une zéolithe).⁶ Ces valeurs peuvent être expliquées par le fait que les pores de la zéolithe ZSM-5 ($5,5 \text{ \AA}$)²⁰ ou de l'ETS-10 ($7,6 \text{ \AA} \times 4,9 \text{ \AA}$)²¹ sont proches du diamètre cinétique du xénon ($4,3 \text{ \AA}$). Ainsi, l'interaction xénon-matière est augmentée sous l'effet de confinement par rapport à des zéolites de pores plus importants. Dans le cas de Na-ZSM-5, la chaleur d'adsorption fluctue autour d'une valeur moyenne contrairement au charbon actif, pour lequel la chaleur diminue progressivement avec le remplissage du volume poreux. Ceci est dû à la différence de structure entre ces deux matériaux. En effet, à la différence du charbon actif, la zéolithe est un matériau cristallin ordonné avec des tailles de pores contrôlées et

identiques. Ainsi, les sites d'adsorption dans le réseau cristallin sont tous identiques. Dans le cas du charbon actif, la porosité n'est pas homogène et le xénon va remplir les volumes poreux de manière croissante des plus énergétiques aux moins énergétiques.

Dans le cas de la zéolithe Ag@ZSM-5, les résultats confirment les observations faites pour les isothermes d'adsorption avec deux chaleurs isostériques d'adsorption clairement identifiées en fonction du taux de recouvrement. La chaleur d'adsorption du site I est estimée à environ 32 kJ.mol⁻¹. Cette valeur est similaire à la chaleur isostérique d'adsorption du xénon mesurée dans la zéolithe Na-ZSM-5. Pour le site II, la chaleur d'adsorption du xénon de l'ordre de 45 à 60 kJ.mol⁻¹ en fonction du taux de remplissage confirme la présence d'un site d'adsorption spécifique pour le xénon à basses concentrations. Par rapport à la littérature, les valeurs calculées pour le site II sont supérieures à celle donnée par Daniel *et al.* (de 40 kJ.mol⁻¹)⁸ pour le même matériau. Cette différence est probablement liée à la méthode utilisée pour estimer les chaleurs isostériques d'adsorption. Daniel *et al.* ont estimé une énergie d'adsorption à partir de l'ajustement de l'isotherme d'adsorption avec un double modèle de Langmuir.⁸ Cette méthode permet d'extraire une énergie moyennée sur toute la gamme du site d'adsorption, sans tenir compte du remplissage. La méthode de Langmuir est connue pour donner une chaleur effective et non une chaleur réel. A l'inverse, la méthode de Clausius-Clapeyron basée sur les isothermes d'adsorption expérimentales, permet de mesurer la chaleur d'adsorption dès les premières quantités de xénon adsorbées. De plus, cette méthode tient compte de l'effet de remplissage du site d'adsorption. Nous pouvons néanmoins noter que la différence entre les deux sites est respectée entre les deux études.

La caractérisation expérimentale des capacités et de la chaleur d'adsorption confirme (1) le rôle du dopage à l'argent pour l'adsorption des gaz rares, notamment le xénon, et (2) la présence d'un double site d'adsorption dans certaines zéolithes dopées à l'argent. Sur la base des principes classiques de l'adsorption dans les systèmes microporeux, le site I de la zéolithe Ag@ZSM-5 semble correspondre au réseau de la zéolithe. Cette hypothèse est soutenue par les chaleurs d'adsorption du xénon dans la zéolithe Na-ZSM-5 qui sont quasi-identiques à celles mesurées sur le site I.

IV.2.2. Caractérisations structurales de la zéolithe échangée Ag@ZSM-5

En préambule de la simulation, la zéolithe a été caractérisée chimiquement et structurellement afin de déterminer les paramètres d'entrée nécessaires à la modélisation.

IV.2.2.1. Mesure du taux d'échange par ICP-OES

Le taux d'échange et le pourcentage d'argent introduit ont été mesurés par ICP-OES (Tableau IV-1). La zéolithe commerciale utilisée pour l'échange cationique est une ZSM-5 avec un rapport Si/Al = 12 (formule théorique d'une maille $\text{Na}_{7,5}\text{Si}_{88,5}\text{O}_{192}\text{Al}_{7,5}$). D'après cette formule, le pourcentage massique d'argent après un échange total du sodium est théoriquement d'environ 12,0 wt% (pourcentage massique).

Tableau IV-1 | Pourcentage massique de différents éléments après échange cationique (mesurés par ICP-OES) et taux d'échange.

Eléments	% massique mesuré
Na	< 0,1 %
Al	2,6 %
Ag	10,6 ± 0.5 %
Taux d'échange Na → Ag : > 99,9 %	

Les pourcentages massiques de l'argent et de l'aluminium correspondent aux valeurs attendues pour un échange total (taux d'échange supérieur à 99.9%) qui serait favorable à l'adsorption du xénon (chapitre III). Il serait intéressant de pouvoir introduire davantage d'argent dans le matériau mais il n'existe pas à ce jour de zéolithe commerciale avec des rapports Si/Al plus faibles que celui de la ZSM-5.

IV.2.2.2. Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission, réalisée après le traitement thermique de l'échantillon sous atmosphère inerte, indique la présence de nanoparticules en surface de l'échantillon. Les images MET, ainsi que la distribution de taille de nanoparticules estimée par traitement d'image sont présentées en Figure IV-3. L'estimation de la

la distribution de taille de particule a été réalisée sur environ 300 nanoparticules à partir du logiciel d'analyse d'image *ImageJ*.²² Dans certains cas, l'énergie du faisceau d'électron supérieure à la centaine de keV peut avoir une influence sur la réactivité de l'argent et engendrer la formation de nanoparticules ou le grossissement de particules existantes.²³ Cet effet n'a pas été observé lors de la caractérisation de la zéolithe Ag@ZSM-5. Aucune modification structurale n'a été observée lors de la focalisation du faisceau sur une zone ciblée. Ceci indique que les nanoparticules ont été formées et stabilisées lors de la préparation de l'échantillon et non lors de leur observation sous faisceau d'électrons.

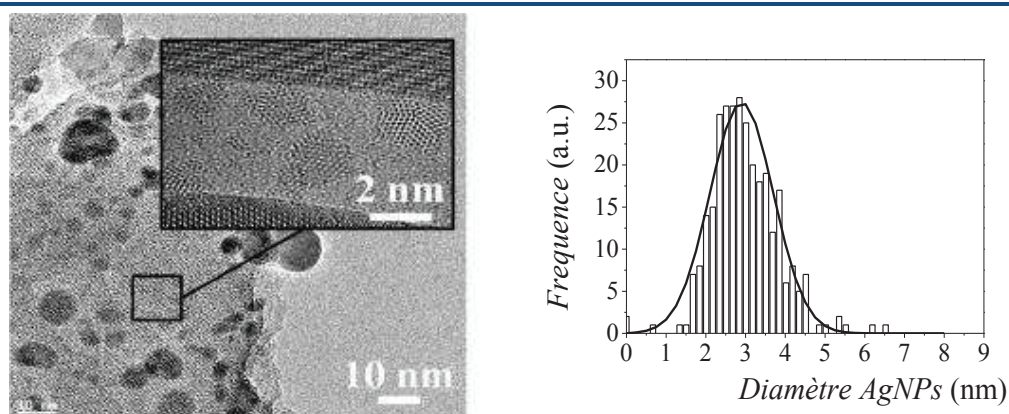


Figure IV-3 | (gauche) Images MET de la zéolithe Ag@ZSM-5 mettant en évidence la présence de nanoparticules – (insert) Image haute résolution permettant de voir la présence de particules nanométriques. (droite) Distribution de taille de nanoparticules estimée par traitement des images MET avec un ajustement Gaussien (ligne).

La forte population de particules en surface de l'échantillon indique qu'une majorité de l'argent a été réduit sous forme de nanoparticules (Figure IV-3 - gauche). La distribution de taille, ajustée avec une distribution Gaussienne, révèle une taille moyenne de nanoparticules centrée autour de 3 nm de diamètre avec un écart-type d'environ ± 0.8 nm (Figure IV-3 - droite). Pour rappel, en transmission le faisceau d'électrons traverse l'échantillon. Dans notre cas, la concentration importante de particules augmente la probabilité d'avoir un effet « visuel » de recouvrement de celles-ci sur les images MET (effet de profondeur). Ceci conduit à une surestimation potentielle de la distribution de taille. Ainsi, certaines particules visibles sur les images ont des tailles de l'ordre d'une dizaine de nanomètres et ne sont pas prises en compte dans la distribution de taille (Figure IV-3 - droite). L'occurrence de ces particules reste faible de toute façon.

La dimension de la plupart des nanoparticules est supérieure à la dimension des pores de la zéolithe ZSM-5 (5,5 Å). Les particules visibles sont donc majoritairement localisées à la surface du matériau et non dans le réseau de zéolithe. Néanmoins, il est évoqué dans la littérature la possibilité de créer des défauts de structure dans la zéolithe pour former des clusters/nanoparticules à l'intérieur des cages.^{24,25} Un mécanisme de formation de clusters/nanoparticules intra-cristallines est référencé par Sasaki *et al.*²³ (Figure IV-4).

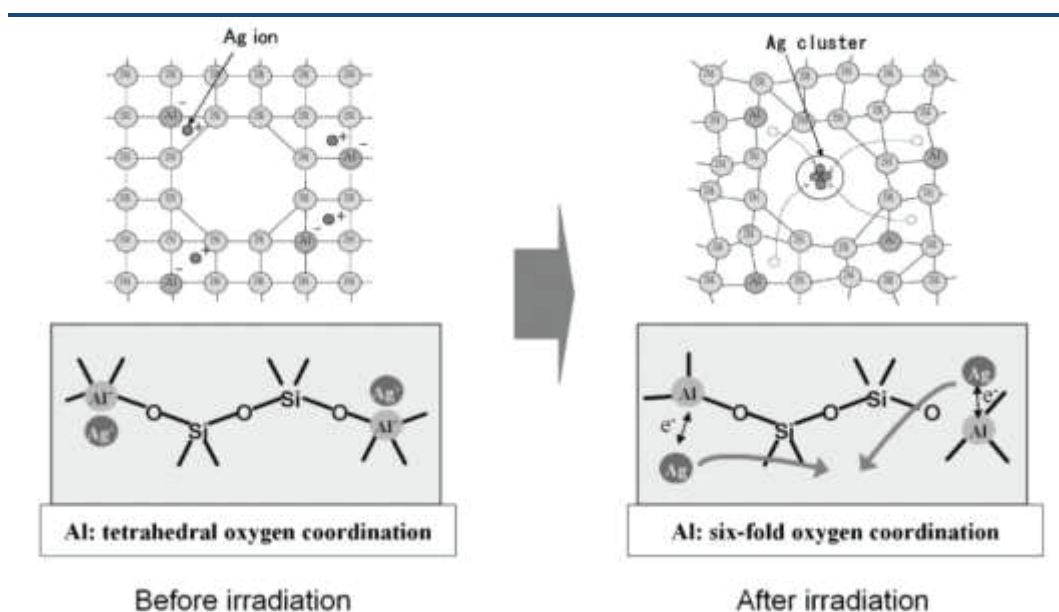


Figure IV-4 | Mécanisme de formation de clusters/nanoparticules d'argent dans le réseau d'une zéolithe avec modification de structure proposé par Sasaki *et al.* D'après [23].

Sur des images à plus haut grandissement, il est effectivement possible de mettre en évidence de petites nanoparticules (nm) composées approximativement d'une dizaine d'atomes (insert – Figure IV-3). Ces observations permettent d'envisager la présence de clusters composés de 3 ou 4 atomes localisés dans les cavités de la zéolithe ZSM-5. Cependant, le nombre de clusters ne peut être quantifié par analyse MET car leur taille, trop faible, ne permet pas de les caractériser avec précision sur les images. Ces clusters intra-cristallins ne sont donc pas pris en compte dans la distribution de taille. Il en découle que la distribution présentée en Figure IV-3 peut être considérée comme étant uniquement représentative de la distribution de clusters/nanoparticules en surface de la zéolithe.

Les images MET permettent de mettre en évidence la formation de particules nanométriques majoritairement situées en surface de l'échantillon. Cependant, la nature chimique et la structure de ces particules n'est pas caractérisable par microscopie électronique. Des techniques de diffraction et d'absorption des rayons X ont été utilisées pour sonder la structure et les liaisons chimiques de ces particules.

IV.2.2.3. Diffraction des Rayons X

Afin de déterminer la structure cristalline des nanoparticules et la composition de celles-ci (argent métallique, oxyde, etc.), des analyses complémentaires de diffraction et d'absorption des rayons X sont réalisées sur la zéolithe Na- et Ag@ZSM-5 (Figure IV-5).

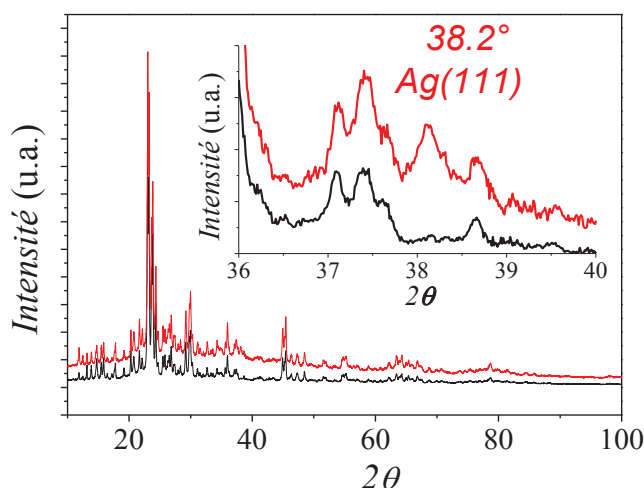


Figure IV-5 | Diffractogramme DRX de Na@ZSM-5 (noir) et Ag@ZSM-5 (rouge) avec en insert un zoom sur le domaine $2\theta = [36:40]$ pour visualiser le pic caractéristique de la phase argent CFC Ag(111).

Le pic de diffraction à $2\theta = 38,2^\circ$ visible uniquement sur le diffractogramme de la zéolithe échangée à l'argent, correspond au plan cristallographique 111 d'un réseau CFC (Cubique Face Centrée) d'une phase argent (Fiche ICDD extrait de base de donnée Power Diffraction File, réf : 00-004-0783). La présence de ce signal confirme la réduction de l'argent cationique pour former des nanoparticules, même lors d'un traitement thermique sous atmosphère inerte. Ces résultats sont en accords avec ceux de Shi *et al.*¹⁴ qui ont effectué les mêmes observations avec une zéolithe Ag-H-ZSM-5 traitée à 500°C sous flux

d'Hélium. En théorie, la diffraction des rayons X peut être utilisée pour estimer la taille moyenne de cristallites et/ou de nanoparticules à partir de la largeur des pics de diffraction par la méthode de Debye-Sherrer mais uniquement dans le cas de pics avec une haute résolution, et n'est donc pas applicable dans notre étude.

La diffraction a permis d'identifier la présence d'une phase cristalline de type CFC caractéristique de la présence d'une phase cristalline d'argent. La DRX montre que les nanoparticules observées par microscopie électronique en surface de la zéolithe correspondent à des nanoparticules d'argent. L'argent est un composé connu pour sa réactivité et sa sensibilité à l'oxydation. Ainsi, afin de vérifier la présence d'une phase oxyde d'argent en surface des nanoparticules, non caractérisée par DRX, des analyses complémentaires par absorption des rayons X ont été réalisées.

IV.2.2.4. Absorption des Rayons X

L'Absorption des Rayons X (XAS en anglais) est généralement utilisée pour déterminer la structure locale d'un matériau. Des analyses EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) ont été réalisées sur la zéolithe Ag@ZSM-5 à la raie K de l'argent (Figure II-6).

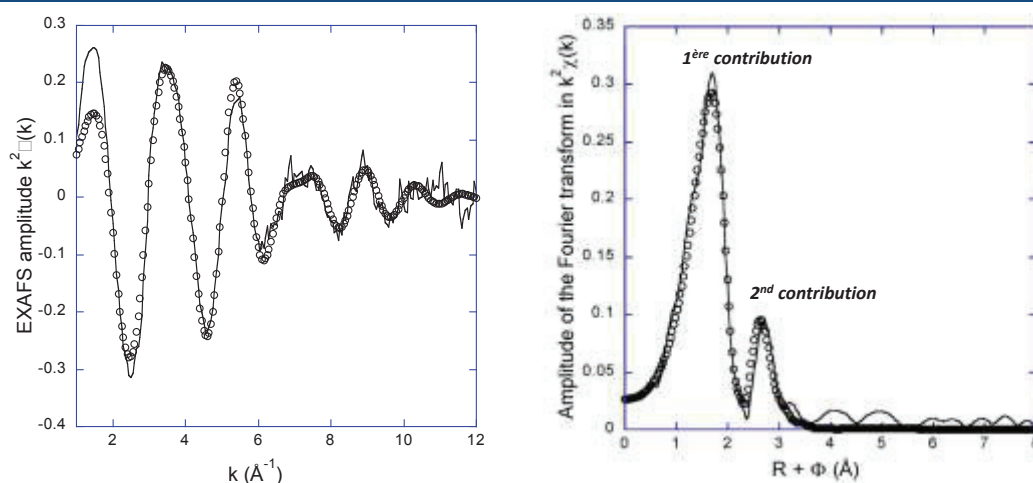


Figure IV-6 | (gauche) Spectre EXAFS de Ag@ZSM-5 à la raie K de l'argent. (droite) Spectre obtenu après Transformée de Fourier Inverse. Ligne = expérience, cercle = ajustement.

L'ajustement du spectre EXAFS expérimental par une transformée de Fourier inverse présente deux contributions majeures à $R + \phi = 1,6$ et $2,7$ Å (sans ajustement et correction de phase). L'ajustement de ce signal EXAFS avec une contribution pour des atomes d'oxygène et une contribution pour des atomes d'argent permet de reproduire correctement le spectre expérimental avec les paramètres décrits dans la Tableau IV-2.

La première contribution observée est attribuable à l'interaction Ag-O_{zéolithe} avec une distance R de $2,31$ Å, ou O_{zéolithe} est l'oxygène du réseau de la zéolithe. Cette valeur est en accord avec la distance typique ($2,33$ Å) entre l'argent cationique et l'oxygène du réseau de la zéolithe.²⁶ De plus, le nombre de coordinations estimé à $2,7$ O est proche de la valeur publiée par Bordiga *et al.*²⁶ ($2,5$ O à $2,3$ Å pour Ag-O) dans une zéolithe Ag(I)@ZSM-5. La seconde contribution correspond à une liaison Ag-Ag, la distance mesurée d'environ $2,8$ Å est proche de la liaison Ag-Ag dans une phase métallique ($2,90$ Å). Cela suggère donc la présence de Ag⁰ dans le matériau et donc une réduction partielle de l'argent cationique en nanoparticules avec une présence possible de clusters de type Ag_{*n*}^{*m*+}. D'après les contributions identifiées sur le spectre EXAFS, aucune phase de type oxyde d'argent type AgO ou Ag₂O n'a été caractérisée.

Tableau IV-2 | Paramètres métriques ayant permis l'ajustement du spectre EXAFS de Ag@ZSM-5 à la raie K de l'argent. σ est le facteur de Debye Waller. En comparaison, certaines distances cristallographiques extraites de la littérature sont données pour Ag₂O, AgO et Ag métallique.

Echantillon	O – 1 ^{ère} contribution	Ag – 2 ^{nde} contribution
Ag@ZSM-5	$2,7(1)$ O à $2,31(1)$ Å	$0,8(1)$ Ag à $2,79(2)$ Å
EXAFS ajustement	$\sigma^2 = 0,0164$ Å ²	$\sigma^2 = 0,0155$ Å ²
Ag metal ²⁷		$2,9$ Å
AgO _{zéolithe} ²⁶	$2,33$ Å	
AgO ²⁸	$2,03$ Å	$3,4$ Å
Ag ₂ O ²⁹	$2,04$ Å	$3,34$ Å

Pour compléter la caractérisation ci-dessus, des analyses XANES ont été réalisées sur Ag@ZSM-5 et comparé à Ag(0) métal, Ag₂O et Ag(I)NO₃. L'énergie d'absorption tracée sur les spectres XANES est généralement associée au degré d'oxydation de l'élément étudié, bien que modulable par la symétrie locale de celui-ci. Dans notre cas, la

comparaison des spectres XANES suggère que la zéolithe Ag@ZSM-5 est composée majoritairement d'espèces chargées. Cependant, cette interprétation doit être modulée par le fait que la résolution pour la raie K de l'argent est entachée par la largeur de la cavité de base (environ 6 eV pour l'orbitale 1s de l'argent).

En résumé, les analyses EXAFS/XANES suggèrent que la zéolithe Ag@ZSM-5 contient deux espèces distinctes d'argent avec (1) une fraction d'argent cationique Ag^+ , et (2) une fraction d'argent réduit Ag^0 sous forme de nanoparticules et/ou clusters. Cette réduction partielle est confirmée par diffraction des rayons X et par Microscopie Electronique à Transmission avec la mise en évidence de la présence de nanoparticules cristallisées en surface de l'échantillon sous la forme d'un réseau Cubique Face Centrée (CFC). Le matériau peut être assimilé à un système composite « zéolithe + nanoparticules supportées ». Ces données permettent de mettre en place les modèles de simulation.

IV.2.3. Développement d'un modèle prédictif d'isotherme d'adsorption par simulation moléculaire

IV.2.3.1. Système isolé

Sur la base des caractérisations expérimentales, l'adsorption du xénon a dans un premier temps été modélisée dans deux sous-systèmes distincts : (1) Ag(I)@ZSM-5 (*i.e.* réseau de la zéolithe ZSM-5 avec de l'argent cationique dans le réseau), et (2) des nanoparticules d'argent (avec une structure CFC) de différentes tailles (1 nm à 4 nm), notée AgNPs. La Figure IV-7 représente les isothermes d'adsorption simulées du xénon dans la zéolithe Ag(I)@ZSM-5 et sur AgNPs à 298K.

Contrairement à l'isotherme d'adsorption expérimentale, l'isotherme d'adsorption simulée du xénon dans la zéolithe Ag(I)@ZSM-5 ne présente que le site I (faible) d'adsorption à haute pression. Pour des pressions de xénon inférieures à 10^{-1} kPa, les quantités de xénon adsorbées sont quasi-nulles et la simulation ne permet pas de reproduire les données expérimentales (Figure IV-7 – gauche). Cependant, pour des pressions plus importantes (1 à 10^2 kPa), la modélisation reproduit de manière plutôt cohérente l'expérience. L'allure des isothermes d'adsorption est qualitativement similaire,

même si quelques différences en termes de quantités sont notées. De plus, les chaleurs d'adsorption calculées (insert Figure IV-7), d'environ 30 à 35 kJ.mol⁻¹, sont similaires aux chaleurs d'adsorption expérimentales mesurées pour le site I (30 kJ.mol⁻¹).

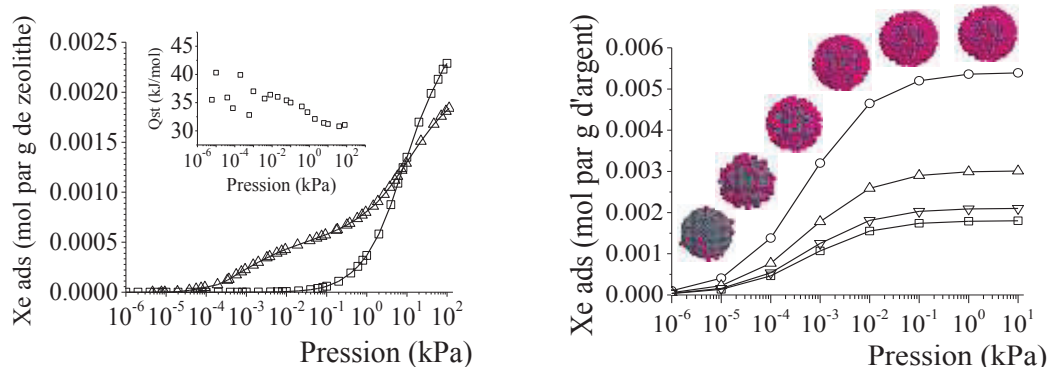


Figure IV-7 | (gauche) Isotherme expérimentale (Δ) et simulée (□) de l'adsorption du xénon à 298 K dans Ag(I)@ZSM5. En insert sont représentées les chaleurs d'adsorption calculées en fonction du remplissage. (droite) Isotherme d'adsorption simulée du xénon à la surface de nanoparticules d'argent de 1nm (○), 2nm (Δ), 3nm (▽) et 4nm (□).

L'adsorption à haute pression est donc correctement décrite par le modèle, tandis que l'adsorption à basse pression sur le site II (site fort) n'est pas simulée. Ces résultats renforcent l'hypothèse du volume poreux/surface de la zéolithe comme site faible (site I) d'adsorption. A l'inverse, la simulation de l'adsorption du xénon à la surface de nanoparticules d'argent montre une affinité forte du xénon pour les agglomérats d'argent (Figure IV-7). Les isothermes d'adsorption montrent que le xénon est adsorbé à la surface des particules dès 10⁻⁵ kPa. Le plateau observé à partir de 10⁻¹ kPa correspond à la saturation de la surface des nanoparticules. Il est à noter que les pressions de début d'adsorption et de saturation des particules sont en parfait accord avec celles du site II de l'isotherme expérimentale (sans aucun ajustement des potentiels d'interactions).

Concernant les chaleurs d'adsorption, les valeurs simulées sont comprises entre 40 et 65 kJ.mol⁻¹ en fonction du taux de remplissage des nanoparticules. Ces données sont cohérentes avec les chaleurs d'adsorption calculées sur la base des résultats expérimentaux, comprises entre 45 et 55 kJ.mol⁻¹. Les différences observées, notamment sur les valeurs hautes, proviennent du fait que la simulation permet de mesurer les chaleurs d'adsorption dès la sorption des premiers atomes de xénon, contrairement aux

autres méthodes expérimentales. L'adsorption des premiers atomes, qui présente les plus fortes chaleurs d'adsorption, est difficilement mesurable expérimentalement.

La Figure IV-8 représente quelques configurations extraites de l'adsorption du xénon à la surface des nanoparticules d'argent à différentes pressions. Ces images montrent une adsorption préférentielle sur les coins et les arêtes (de 10^{-6} à 10^{-4} kPa), puis sur les surfaces jusqu'à un recouvrement homogène de la particule par une monocouche de xénon. Ces observations permettent d'expliquer la fluctuation de la chaleur isostérique d'adsorption en fonction du taux de remplissage.

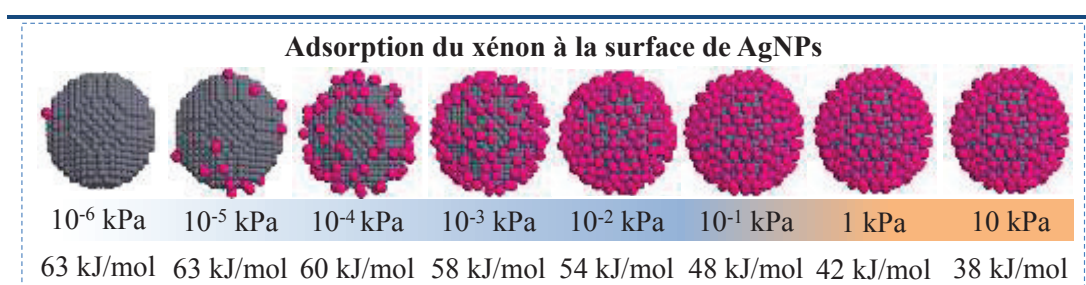


Figure IV-8 | Image de synthèse extraite de la modélisation de l'adsorption du xénon à la surface des nanoparticules d'argent – Recouvrement des particules en fonction de la pression et évolution de la chaleur d'adsorption.

Les résultats obtenus présentent l'adsorption de manière distincte sur deux systèmes isolés pour expliquer les phénomènes d'adsorption. Afin de reproduire les isothermes d'adsorption, 2 possibilités apparaissent : (1) un « screening » numérique couplant les deux systèmes présentés est itéré jusqu'à obtention d'une isotherme proche des résultats expérimentaux ou (2) le couplage des sous-systèmes à partir de l'écriture d'une relation linéaire. **La description d'une méthode capable de coupler différents systèmes permettant de reproduire l'adsorption d'un gaz sur un matériau type composite représente un réel intérêt scientifique et technologique et donc a été privilégiée afin (1) de simuler l'isotherme expérimentale du xénon, (2) d'estimer une proportion d'argent réduit et (3) d'avoir un modèle d'adsorption sur des systèmes composites (nanoporeux + nanoparticules). Nous montrerons ici tout l'apport et l'intérêt du développement de ce type de relation qui peut être appliquée à des fins autres que pour la modélisation d'une isotherme d'adsorption.**

IV.2.3.2. Modèle de combinaison linéaire pour l'adsorption sur système composite (zéolithe + nanoparticules métalliques)

IV.2.3.2.a. Principe

Un modèle sous forme de combinaison linéaire a été établi pour modéliser l'adsorption de gaz dans des systèmes « composites », comme une zéolithe avec des nanoparticules de métaux supportées en surface (Eq. IV-1). Ce type de relation a déjà pu être expérimenté par Villemot *et al.*³⁰ dans des matériaux hiérarchisés « mixtes » avec différentes porosités et surfaces spécifiques. L'intérêt de cette méthode est de pouvoir (1) simuler de manière rapide l'isotherme expérimentale et, (2) estimer des données expérimentales telles que la proportion d'argent réduit ou encore la distribution de tailles des particules. Appliqué au xénon, le modèle a ensuite été extrapolé à l'étude de l'adsorption d'autres gaz tels que le krypton et l'azote (Chapitre IV.2.3.2.e).

$$n(P) = x_{\text{Ag(I)@ZSM-5}} f(P) + x_{\text{H-ZSM-5}} g(P) + \int l(r)h(P,r)dr \quad \text{Eq. IV-1}$$

où $f(P)$, $g(P)$ et $h(P,r)$ sont les isothermes d'adsorption respectivement dans Ag@ZSM-5, H-ZSM-5 et à la surface de AgNPs. Les paramètres $x_{\text{Ag(I)@ZSM-5}}$, $x_{\text{H-ZSM-5}}$ et $l(r)$ sont respectivement les fractions des phases Ag@ZSM-5 et H-ZSM-5 et la distribution de taille des nanoparticules.

Le principe de ce modèle (Eq. IV-1) consiste en la somme de différents sous-systèmes dans lesquels les isothermes d'adsorption du xénon ont été modélisées. En premier lieu, l'adsorption est considérée comme distincte sur les différents sous-systèmes. Ensuite, pour des raisons de stabilité, le système est supposé neutre expérimentalement. Pour respecter la neutralité des modèles de simulation, les ions argent réduits sous forme de Ag^0 sont remplacés par des atomes d'hydrogène. Ainsi, le système final est composé de $x_{\text{Ag(I)@ZSM-5}}$ unité de Ag(I)@ZSM-5, $x_{\text{H-ZSM-5}}$ unité de H@ZSM-5 et une distribution de taille $l(r)$ de nanoparticules d'argent AgNPs. Les termes $f(P)$ et $g(P)$ correspondent à la quantité de xénon adsorbée à la pression P (*i.e.* isotherme d'adsorption), respectivement dans les systèmes Ag(I)@ZSM-5 et H@ZSM-5. Pour les nanoparticules AgNPs, la quantité de xénon adsorbée $h(P,r)$ est donnée en fonction de la pression P et de la taille r

de la particule. Ainsi, la quantité totale de xénon adsorbée $n(P)$ à une pression P , est la somme des trois contributions : (1) quantité de xénon adsorbée dans Ag(I)@ZSM-5, (2) dans H@ZSM-5 et (3) à la surface des nanoparticules AgNPs. Les termes (1) et (2) permettent de simuler l'adsorption du xénon à haute pression dans la zéolithe. Le terme (3) permet quant à lui de décrire l'isotherme d'adsorption dans le domaine des basses pressions. Pour déterminer la distribution de taille $l(r)$ du terme (3), l'adsorption du xénon à la surface de nanoparticules d'argent a été prédite par simulation moléculaire en fonction de la taille des particules afin d'avoir une base de données allant d'environ 0,25 nm à 8 nm. Les détails de l'obtention des bases de données sont présentés ci-dessous.

IV.2.3.2.b. Définition des bases de données

Les isothermes d'adsorption dans les différents sous-systèmes sont obtenues par simulation GCMC. La Figure IV-9 représente les isothermes d'adsorption du xénon, servant de base de données, dans la zéolithe Ag(I)@ZSM-5 et H@ZSM-5.

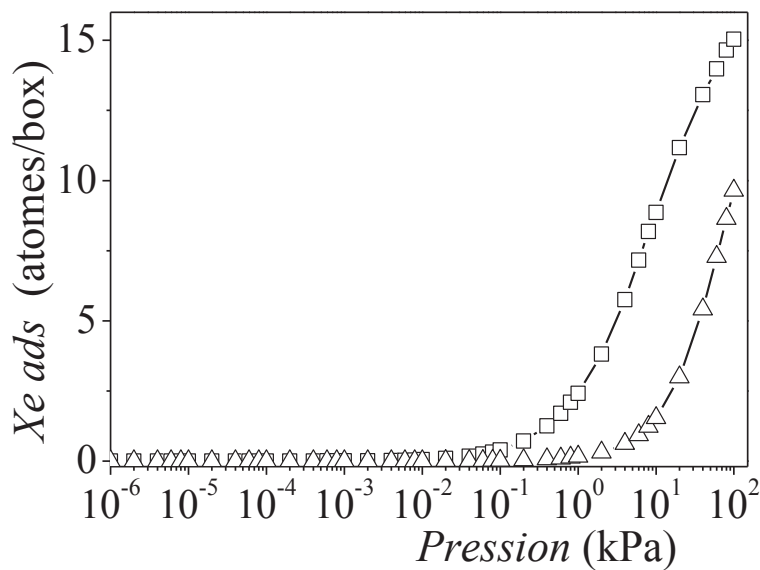


Figure IV-9 | Isothermes d'adsorption du xénon simulées à 298°K dans Ag(I)@ZSM-5 (□) et H@ZSM-5 (△) servant de base de données pour l'ajustement de l'isotherme expérimentale. La quantité de xénon adsorbée est tracée en nombre d'atome de xénon adsorbée par boîte de simulation.

En ce qui concerne l'adsorption du xénon à la surface des nanoparticules d'argent, l'intérêt est de développer une base de données spécifique en fonction de la taille des particules. Pour cela, l'isotherme d'adsorption du xénon sur des particules de taille de 2, 3 et 4 nm est ajustée à partir de la relation suivante (Eq. IV-2).

$$h(P, r) = \frac{a}{1 + \exp^{-\frac{\ln(P)+b}{c}}} \quad \text{Eq. IV-2}$$

Avec a , b et c , trois variables arbitraires et permettant de reproduire l'isotherme d'adsorption du xénon pour une taille r de particule donnée à une pression P .

Le traitement mathématique des isothermes d'adsorption sur les particules de 2, 3 et 4 nm a permis de trouver une corrélation entre les paramètres a , b et c et la taille des particules. De ce fait, pour chaque taille entre 0,25 nm et 8 nm (avec un pas de 0,25 nm), un jeu de paramètres a , b et c est déterminé et introduit dans l'équation Eq. IV-2 pour estimer la quantité de xénon adsorbée à la surface de la particule de taille r à une pression P . Ces données sont ensuite injectées dans la combinaison linéaire (Eq. IV-1) afin de pouvoir ajuster l'isotherme expérimentale. Les valeurs des variables a, b et c ainsi que le principe pour déterminer la base de donnée sont présentés en annexe (Annexe 2).

IV.2.3.2.c. Validation

Avant l'application du modèle, la combinaison a été vérifiée sur un système théorique afin de valider l'hypothèse de la sommation des sous-systèmes pour simuler l'adsorption. Ainsi, l'adsorption du xénon a été simulée dans un système modèle comprenant : 41% de Ag(I)@ZSM-5, 59% de H@ZSM-5 afin de respecter l'électroneutralité et une nanoparticule de 2 nm de diamètre (Figure IV-10).

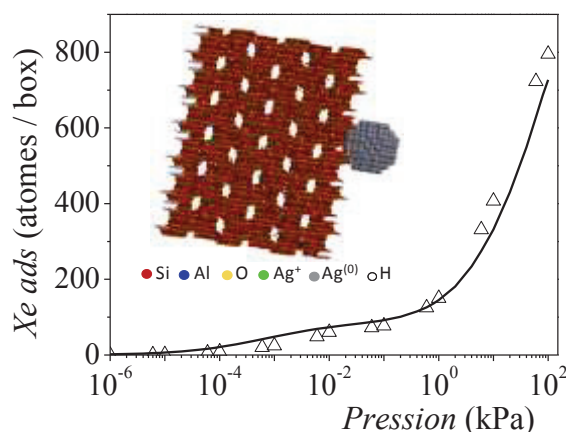


Figure IV-10 | Isotherme d'adsorption du xénon simulée par GCMC (△) dans le système représenté en insert et estimée par la relation linéaire (—).

La Figure IV-10 représente l'isotherme d'adsorption du xénon obtenue par la simulation GCMC directement dans le système mixte et l'isotherme obtenue à partir de la relation linéaire. D'après les résultats obtenus, la relation linéaire permet de prédire de manière correcte l'isotherme d'adsorption du xénon dans un système composite. Les erreurs engendrées par les différentes hypothèses semblent acceptables. Ainsi, nous confirmons que l'adsorption du xénon peut être traitée de manière indépendante sur les différents sous-systèmes pour prédire l'isotherme d'adsorption de l'ensemble (*i.e.* système composite).

IV.2.3.2.d. Application

La Figure IV-11 représente la simulation de l'isotherme d'adsorption expérimentale du xénon à 298 K dans la zéolithe Ag@ZSM-5. En effet, les données expérimentales ont été reproduites par application de la relation linéaire (Eq. IV-1) par ajustement des termes : fractions des phases Ag(I)@ZSM-5, de H@ZSM-5 et de AgNPs, ainsi que la distribution de taille de AgNPs.

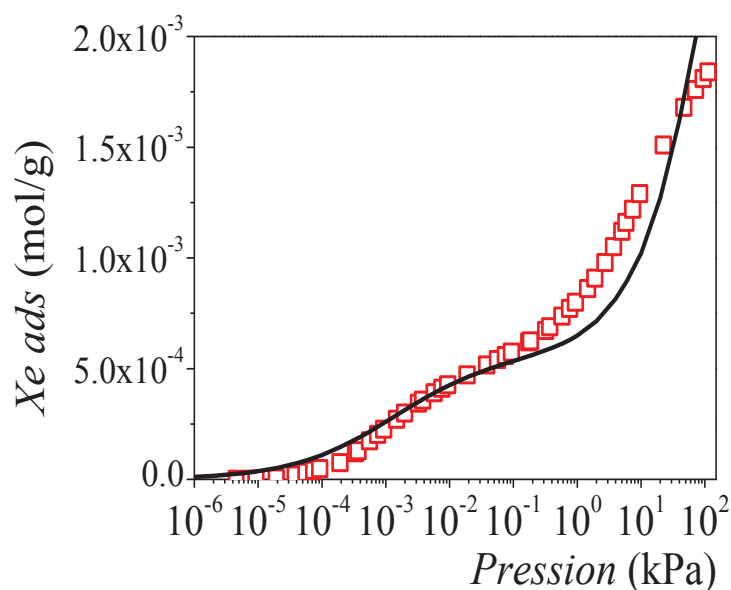


Figure IV-11 | Isothermes d'adsorption du xénon à 303 K dans Ag@ZSM-5 : expérimentale (□) et ajustée par la relation Eq. IV-1 (—).

Les résultats obtenus montrent que la relation linéaire développée permet d'ajuster l'isotherme expérimentale de manière cohérente. Les différences observées entre l'expérience et la simulation sont dues à la précision de la simulation et notamment aux approximations considérées dans le modèle : (1) nanoparticules sans phase oxyde, (2) remplacement de l'argent réduit par de l'hydrogène pour conserver la neutralité du système, et (3) structure cristalline idéale sans défauts.

La Tableau IV-3 répertorie les paramètres extraits de l'ajustement par la relation Eq. IV-1 (paramètres théoriques) ainsi que les paramètres expérimentaux. Le pourcentage total d'argent fixé dans le modèle est de l'ordre de 12.5 %, ce qui est en parfait accord avec les valeurs expérimentales mesurées par ICP-OES. La distribution de taille moyenne permettant d'ajuster la partie basse pression de l'isotherme est centrée autour de 1 nm. Cette valeur, proche des données expérimentales, est néanmoins plus faible que la valeur extraite des analyses MET (distribution centrée autour de 3 nm). L'erreur commise sur l'analyse de la distribution de taille est probablement liée à deux facteurs : (1) La précision liée à la modélisation GCMC de l'adsorption du xénon sur des particules. Pour rappel, une base de données d'isothermes d'adsorption en fonction de la taille de particules est estimée à partir de résultats de simulation. La précision de la méthode

utilisée peut engendrer quelques erreurs dans le résultat final. (2) La résolution des images MET n'est pas suffisante pour visualiser les « très petites » particules ($< \text{nm}$). De plus, des effets de superpositions de particules sont également observés sur les images. Il en résulte une surestimation de la distribution de taille moyenne dans le cas de l'estimation expérimentale. A ce stade, il semble délicat de discriminer une distribution de taille parmi les résultats expérimentaux et de simulations. Chacune des méthodes présentées (la microscopie électronique ou la relation linéaire), permettent de réaliser une mesure de la taille des nanoparticules avec un certain niveau de précision. Le point fort présenté ici est la cohérence entre la simulation et l'expérience.

Dans l'ensemble, les résultats présentés en Figure IV-11 et dans la Tableau IV-3 montrent que la méthode et le modèle proposé (équation Eq. IV-1) permettent de simuler raisonnablement la capture du xénon dans des systèmes composites tels que des zéolithes avec des nanoparticules d'argent supportées.

Tableau IV-3 | Comparaison des résultats expérimentaux de caractérisation (distribution de taille, taux d'argent, etc.) avec les valeurs extraites par simulation à partir de l'Eq. IV-1.

	Expérience	Simulation
Taille moyenne de particules	3 nm	1 nm
σ (deviation standard de la distribution)	0.8	0.25
%massique d'Ag	10.5 - 11 %	12.5 %
Rapport 'Xe adsorbé sur le site fort' / 'Taux d'Ag'	1 Xe pour ~ 2 Ag	1 Xe pour ~ 1.7 Ag
$\text{Ag}^0 / \text{Ag}_{(\text{total})}^a$	/	0.8
^a $\text{Ag}^0 / \text{Ag}_{(\text{total})}$ est le rapport des quantités d'argent réduits sur la quantité d'argent total.		

L'isotherme d'adsorption du xénon simulée présente une saturation du site fort autour de 10^{-1} kPa avec une quantité de xénon adsorbée d'environ $5,5 \times 10^{-4} \text{ mol(Xe).g}^{-1}$. Le taux d'argent réduit sous forme de nanoparticules est estimé à $9,4 \times 10^{-4} \text{ mol(Ag).g}^{-1}$. En considérant que le site fort est composé uniquement par des nanoparticules d'argent, le

rapport entre le taux d'Ag et la quantité de xénon adsorbable est de 1,7 (soit en moyenne 1 atome de xénon pour 1,7 atome d'argent). Cette valeur est en parfait accord avec l'étude de Daniel et *al.*, qui dans le même matériau, estime expérimentalement un rapport de 1 Xe pour 2 Ag.⁸ Comme mentionné précédemment, le taux d'argent réduit est difficilement mesurable expérimentalement. Le modèle proposé en Eq. IV-1 est un outil simple permettant également de faire une estimation du ratio « argent réduit / argent cationique ».

IV.2.3.2.e. Extrapolation

Après validation théorique et application à l'adsorption du xénon, le modèle a démontré son aptitude à simuler de manière cohérente des données macroscopiques telles que les isothermes d'adsorption à partir de la modélisation à l'échelle moléculaire. Extrapoler la méthode à d'autres gaz présente un double enjeu : (1) valider le modèle et (2) avoir une méthode prédictive d'isotherme d'adsorption. Pour ce faire, les paramètres $x_{\text{Ag(I)@ZSM-5}}$, $x_{\text{H-ZSM-5}}$ et la distribution de taille $l(r)$ estimés pour l'adsorption du xénon ont été fixés. Ces données sont propres au matériau étudié et ne changent *à priori* pas d'un gaz à l'autre. Les termes qui varient en fonction du gaz étudié sont les isothermes d'adsorption sur chacun des sous-systèmes. Ainsi, pour chaque gaz étudié, une base de données comprenant les isothermes d'adsorption sur les trois systèmes qui composent le matériau composite est réalisée par simulation GCMC sur le même principe que celui présenté pour le xénon. **Il est important de noter qu'aucun ajustement des paramètres n'a été réalisé entre les simulations des différents gaz. Les paramètres appliqués sont les résultats « bruts » obtenus pour la modélisation du xénon.** Le modèle a été extrapolé au krypton et à l'azote (Figure IV-12).

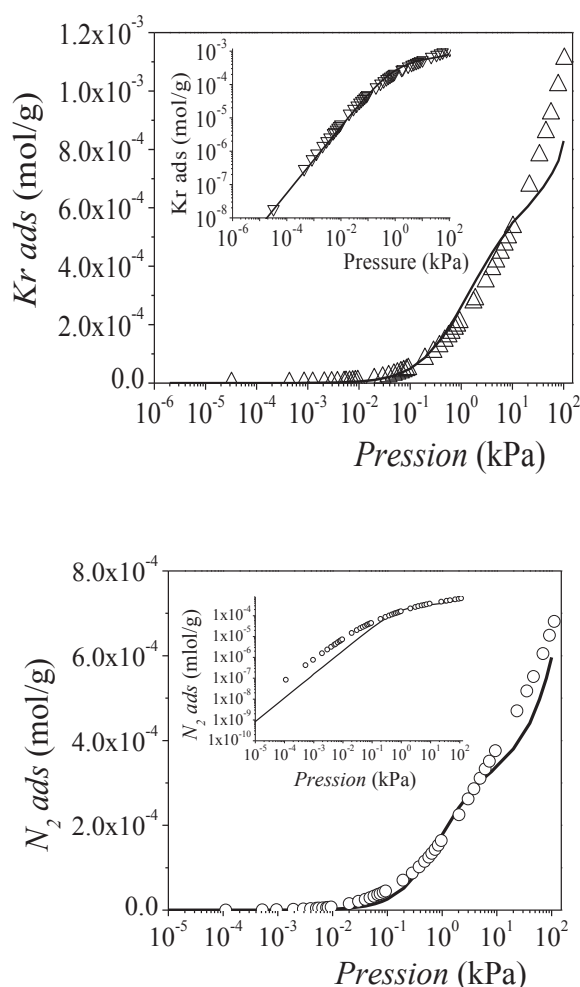


Figure IV-12 | (haut) Isotherme expérimentale (△) et simulé (—) de l'adsorption du krypton dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K. (Bas) Isotherme expérimentale (○) et simulée (—) de l'adsorption de l'azote dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K. En insert, la représentation des isothermes respectives en échelle log-log.

Les isothermes présentées en Figure IV-12 montrent un très bon accord entre la simulation moléculaire et l'expérience. La déviation observée aux basses pressions de l'isotherme d'adsorption de l'azote est issue des différentes approximations, de la précision de la simulation et/ou des potentiels d'interactions utilisés. Cependant, le phénomène d'adsorption est décrit de manière correcte. Ces résultats valident davantage le modèle présenté précédemment et montrent que celui-ci permet de décrire de manière correcte l'adsorption de gaz autre que le xénon. Ainsi, il peut par exemple être appliqué à la simulation de gaz difficilement analysables au laboratoire pour des raisons de sécurité ou de stabilité des éléments, comme par exemple le radon.

D'un point de vue thermodynamique, les chaleurs d'adsorption calculées du krypton dans Ag@ZSM-5 sont de l'ordre de 40 – 50 kJ.mol⁻¹ pour le site fort (AgNPs) et 20 kJ.mol⁻¹ pour le site faible (réseau de la zéolithe). Expérimentalement, la chaleur isostérique

d'adsorption du krypton, du même ordre de grandeur, est estimée à 35 – 40 kJ.mol⁻¹ pour le site II et 22 kJ.mol⁻¹ pour le site I. Par ailleurs, la chaleur d'adsorption simulée du krypton dans le réseau de la zéolithe est en accord avec les données de Munakata et *al.* qui présentent des chaleurs d'adsorption du krypton dans une zéolithe 5A de 19 kJ.mol⁻¹.¹⁹

D'après la simulation moléculaire, l'interaction spécifique entre le xénon et la zéolithe dopée à l'argent observée aux basses pressions est due à la présence de nanoparticules d'argent dans l'échantillon. Ce chapitre a également permis d'établir un modèle simple à mettre en œuvre pour caractériser et prédire l'adsorption de gaz dans des systèmes hybrides composés de nanoparticules supportées sur des solides poreux.

IV.2.4. Rôle de la distribution de tailles des nanoparticules d'argent

Les résultats précédents montrent l'effet de la présence de nanoparticules d'argent pour l'adsorption du xénon à basse pression partielle. Un paramètre essentiel du modèle linéaire est le terme « distribution de tailles » des nanoparticules. Effectivement, pour un taux de dopage donné, la distribution de taille influe directement sur le rapport surface/volume et donc sur la surface accessible aux atomes de xénon pour s'adsorber. Le paragraphe suivant présente cet effet de taille des particules et, notamment l'effet de la température de calcination du matériau sur ses capacités d'adsorption.

IV.2.4.1. Influence de la température de calcination

La mise en forme du matériau implique un traitement thermique afin de stabiliser l'adsorbant en température avant de pouvoir lui appliquer des cycles d'adsorption/désorption en procédé. La température de désorption étant de l'ordre de 300 – 350 °C, la stabilisation se fait à une température de 400°C au laboratoire. L'étude de l'impact de la température du traitement thermique permet (1) de confirmer le rôle des nanoparticules d'argent et (2) de prédire la perte de capacité d'adsorption du matériau en cas de surchauffe dans le procédé. Les Figure IV-13 et Figure IV-14 représentent

respectivement les images MEB et les isothermes d'adsorption du xénon à 298K sur la zéolithe Ag@ZSM-5 traitée à différentes températures : 400, 600 et 800°C.

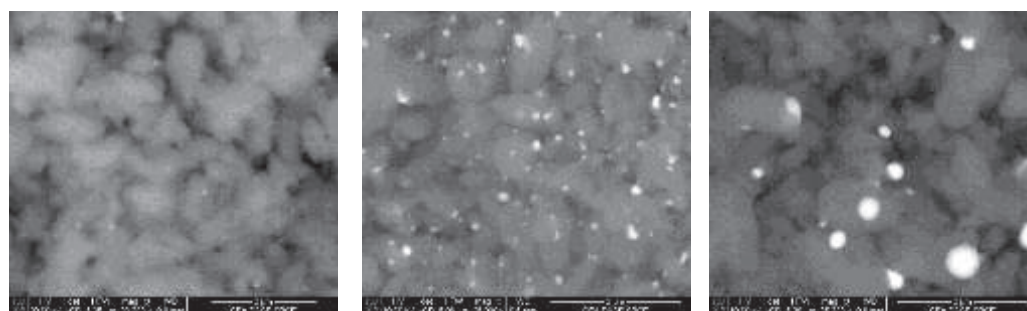


Figure IV-13 | Images MEB (Microscopie Electronique à Balayage) de la zéolithe Ag@ZSM-5. (Gauche) Echantillon calciné à 400°C. (Centre) Echantillon calciné à 600°C. (droite) Echantillon calciné à 800°C. Mise en évidence de l'agrégation des particules sous l'effet de la température. L'échelle (en bas à droite de chaque image) est de 5 µm.

La Figure IV-13 représente les images MEB des échantillons traités à 400, 600 et 800°C. Ces caractérisations mettent en évidence un effet certain de la température sur la distribution de tailles des particules d'argent. En effet, très peu de particules sont visibles sur l'échantillon traité à 400°C du fait de leurs petites tailles. Pour rappel, cet échantillon contient majoritairement des nanoparticules qui ont pu être caractérisées par MET (Figure IV-3) et par simulation. Sur l'échantillon à 800°C, l'agglomération est très visible avec une faible population de particules de dimensions importantes, de l'ordre de quelques centaines de nanomètres. L'effet de la croissance des particules a également été mis en évidence par DRX. L'intensité et la résolution du pic de diffraction correspondant aux particules d'argent augmentent considérablement avec la température de calcination. Ces observations sont caractéristiques d'une meilleure cristallinité des particules du fait de leur agglomération.

La Figure IV-14 représente les isothermes d'adsorption du xénon dans les différents échantillons. Les isothermes sont tracées en échelle logarithmique afin de mieux visualiser l'effet de la température sur les capacités d'adsorption du site fort (site d'adsorption aux basses pressions partielles).

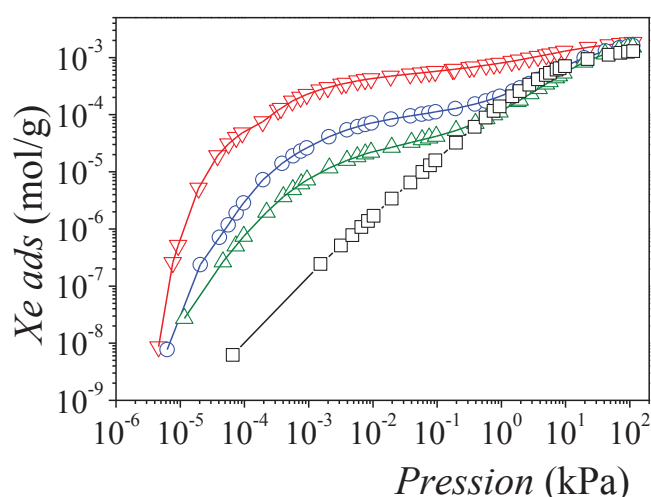


Figure IV-14 | Isothermes d'adsorption expérimentales du xénon à 298 K dans la zéolithe Na-ZSM-5 (□), Ag@ZSM-5 calcinée à 400°C (▽), 600°C (○) et 800°C (△). Mise en évidence de l'effet de la température sur les capacités d'adsorption aux basses pressions et donc sur le site fort (AgNPs).

Les isothermes d'adsorption montrent une perte des capacités d'adsorption aux basses pressions lorsque la température du traitement thermique augmente même si la présence du double site est toujours visible. L'adsorption et la saturation du site fort sont particulièrement visibles sur les isothermes d'adsorption des échantillons calcinés à 600°C et 800°C. Ces observations confirment le rôle des nanoparticules d'argent sur l'adsorption du xénon aux basses pressions partielles et mettent en avant l'importance de la distribution de tailles.

IV.2.4.2. Surface totale développée par les nanoparticules

Le paramètre définissant les capacités d'adsorption du site « fort » est la surface développée par les nanoparticules d'argent. A taux de dopage constant, une augmentation de la distribution de tailles des particules entraîne une diminution de la surface totale développée et donc des quantités de xénon adsorbées à la surface des nanoparticules. D'après la modélisation moléculaire, les capacités d'adsorption du xénon définies en

quantités molaires par surface sont peu dépendantes de la taille des nanoparticules (Figure IV-15). Les différences maximales observées entre les isothermes sont de $\pm 10 \%$.

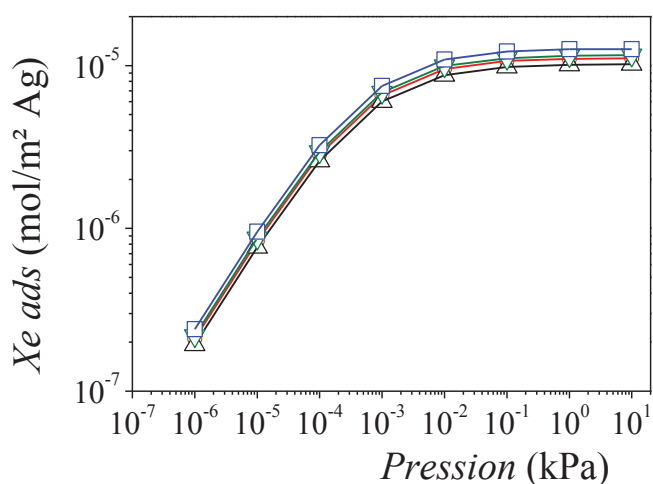


Figure IV-15 | Isothermes d'adsorption simulées du xénon à la surface des nanoparticules d'argent de 1 nm (○), 2 nm (△), 3 nm (▽) et 4nm (□). Les isothermes sont estimées en mol de xénon par unité de surface.

Sur la base des capacités d'adsorption estimées en mol de xénon par surface de nanoparticules, les capacités d'adsorption à saturation sont similaires et fluctuent autour de 10^{-5} mol(Xe)/m². Sur la base de ce résultat, couplé aux isothermes d'adsorption, il est possible d'estimer une surface spécifique théorique développée par les nanoparticules d'argent. D'après l'isotherme expérimentale, la quantité de xénon adsorbable sur le site II est d'environ de 5×10^{-4} mol.g⁻¹. En considérant un recouvrement de la surface des nanoparticules à saturation du site II, la surface calculée est d'environ 50 m².g⁻¹ d'adsorbant. Cette valeur de surface peut servir de point de référence pour le développement d'un nouvel adsorbant avec des particules d'autres métaux.

Inversement, en tenant compte de la surface développée par une particule de taille x , il est possible d'estimer la taille moyenne de particules nécessaire pour avoir une surface totale de y m²/g⁻¹, à un taux de dopage connu. Dans notre cas, d'après les calculs, une surface totale de 50 m²/g à un taux de dopage d'environ 11 % ne peut être obtenue qu'avec une taille moyenne de particules autour du nanomètre. Cette valeur, en parfait accord avec la

prédiction du modèle de combinaison linéaire proposé, conforte nos hypothèses ainsi que les résultats de caractérisation des sites d'adsorption.

IV.2.5. Adsorption du xénon dans Ag@ETS-10

L'ETS-10 est un autre matériau étudié dans le cadre des activités de l'OTICE, notamment pour piéger le xénon radioactif émis par les activités nucléaires civiles. L'ETS-10 est un matériau cristallin microporeux de type titanosilicate qui se rapproche de la zéolithe ZSM-5 en terme de structure. Sur la base des résultats présentés jusqu'ici, l'ETS-10 présente toutes les caractéristiques recherchées pour posséder de bonnes capacités d'adsorption du xénon. La dimension des pores de l'ETS-10 (de $7,6 \times 4,9$ Å) est proche de ceux de la zéolithe ZSM-5. Ceci explique par ailleurs les chaleurs isostériques d'adsorption du xénon dans Na@ETS-10 qui sont proches des chaleurs isostériques d'adsorption mesurées dans la zéolithe non-échangée et supérieures à celles des matériaux adsorbants généralement cités dans la littérature. De plus, le rapport Si/Ti est d'environ 5 ce qui permet, après échange à l'argent, d'avoir un pourcentage massique d'argent d'environ 30 wt% soit trois fois supérieur à la quantité d'argent introduit dans la zéolithe ZSM-5. Dans une précédente étude, Kuznicki *et al.* ont présenté une isotherme d'adsorption du xénon dans l'ETS-10 échangée à l'argent et non échangée confirmant l'effet bénéfique du dopage dans leurs matériaux comme pour les zéolithes.⁶ Cependant, les isothermes n'ont pas spécifiquement été réalisées pour l'étude de l'adsorption aux basses pressions partielles de xénon et la présence d'un site fort dans le matériau n'a pas été mise en évidence. Sur la base d'images MET, les auteurs ont suggéré la possibilité d'une influence de la présence de particules d'argent en surface pour expliquer les quantités de xénon adsorbées plus importantes à haute pression dans le cas de Ag@ETS-10.

Dans cette étude, nous nous proposons de réaliser les isothermes d'adsorption du xénon aux basses pressions partielles dans les mêmes conditions que pour la zéolithe Ag@ZSM-5 et de mesurer les chaleurs d'adsorption.

IV.2.5.1. Isothermes d'adsorption du xénon

La Figure IV-16 compare l'isotherme d'adsorption du xénon à 298 K dans la zéolithe ZSM-5 et dans l'ETS-10 échangées à l'argent. La forme de l'isotherme d'adsorption dans Ag@ETS-10 est similaire à celle de la zéolithe Ag@ZSM-5, notamment dans la partie des basses pressions. Ce résultat permet de confirmer la présence de deux sites d'adsorption dans le matériau Ag@ETS-10. La saturation du site II est plus marquée dans le cas de l'ETS-10 avec une séparation site II / site I nettement visible. Ces observations sont en accord avec les résultats précédents et avec l'hypothèse émise par Kuznicki *et al.* sur l'effet de la présence de nanoparticules d'argent dans l'ETS-10.⁶

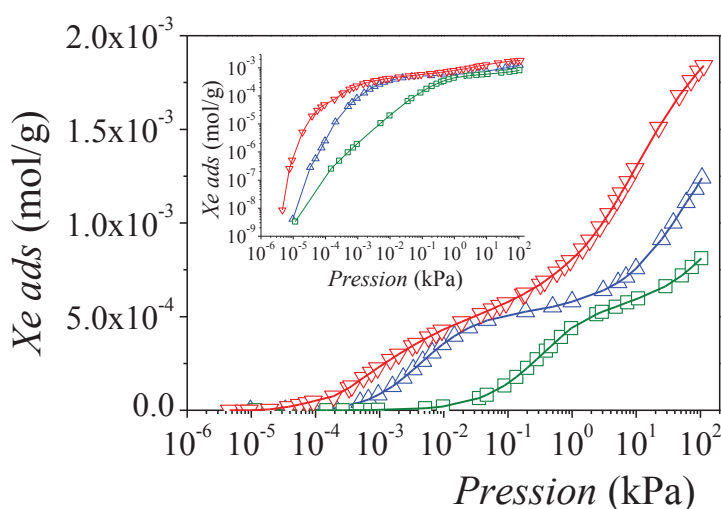


Figure IV-16 | Isothermes expérimentales du xénon dans la zéolithe Ag@ZSM-5 (▽) à 298 K et dans Ag@ETS-10 à 298K (△) et 373K (□).

Malgré un taux massique d'argent trois fois supérieur (environ 30 wt% pour ETS-10 contre 12 wt% pour Ag@ZSM-5), les capacités d'adsorption du xénon dans l'Ag@ETS-10 sont légèrement inférieures à celles mesurées pour Ag@ZSM-5. L'explication semble être liée à la surface totale développée par les particules et à la distribution de tailles. En effet, les isothermes montrent qu'à saturation, les quantités de xénon adsorbées dans la zéolithe ou l'ETS-10 sont similaires, ce qui indique une surface accessible proche dans les deux cas. Étant donné que le taux d'argent est plus important dans le cas de l'ETS-10, il semble que la taille des particules est plus importante que dans le cas de Ag@ZSM-5. Cette hypothèse est confirmée par la taille des particules visibles

sur l'image MET présentée par Kuznicki *et al.* (Figure IV-17).⁶ En effet, il apparaît clairement des amas d'argent d'une dizaine de nanomètres correspondant au recouvrement de plusieurs petites nanoparticules. Cependant, en ne tenant compte que des particules isolées et bien définies, la taille moyenne est estimée à environ 5 nm et est donc nettement supérieure à celle mesurée pour Ag@ZSM-5 (autour de 1 nm).

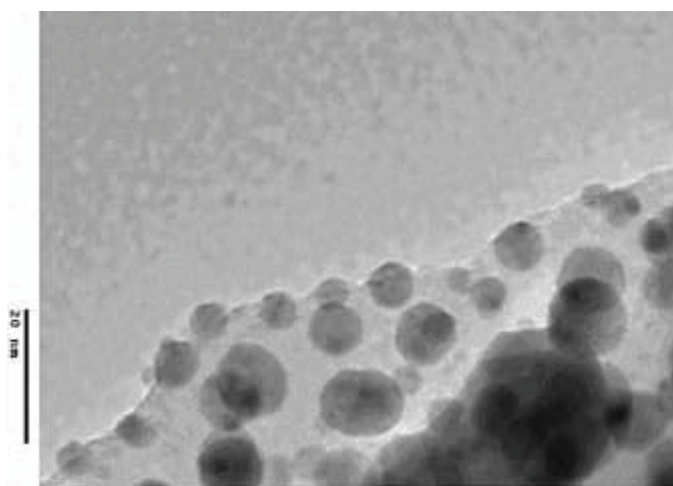


Figure IV-17 | Image MET du matériau Ag@ETS-10 extraite de la publication de Kuznicki *et al.*⁶

La méthode présentée en paragraphe IV.2.4.2 pour estimer la surface développée par les particules est transposée à Ag@ETS-10. Ainsi, en prenant une adsorption de xénon à la surface des particules de 10^{-5} mol(Xe)/m² (Figure IV-15), les capacités d'adsorption de l'ETS-10 sont théoriquement obtenues avec une taille moyenne de particules d'environ 3 nm (pour un taux de dopage massique d'argent de 30%). Cette valeur est en accord avec la taille moyenne des particules estimée sur les images MEB. Ces résultats confirment (1) la validité de nos simulations sur l'adsorption du xénon à la surface de nanoparticules et (2) la validité de notre modèle théorique pour calculer la surface développée par des nanoparticules de métaux et la taille moyenne des nanoparticules.

IV.2.5.2. Chaleurs Isostériques d'adsorption du xénon

Sur la base des isothermes d'adsorption du xénon à différentes températures, 298 K et 373 K, les chaleurs isostériques d'adsorption ont été estimées en fonction du taux de remplissage (Figure IV-18).

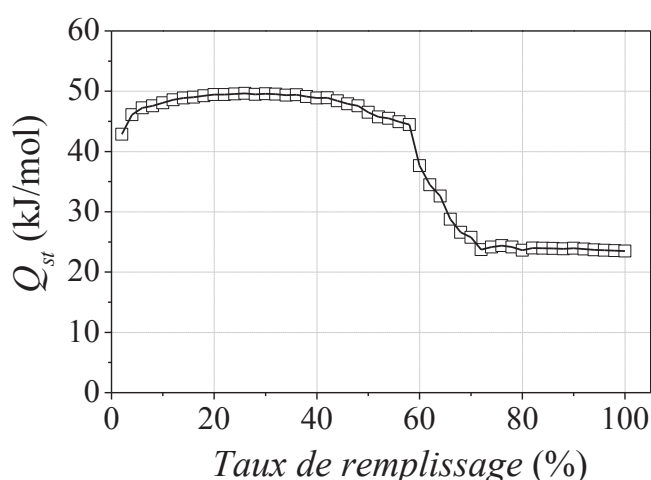


Figure IV-18 | Chaleurs isostériques d'adsorption du xénon (\square) dans le titanosilicate Ag@ETS-10 estimées à partir du logiciel de traitement du BelsorpMax (méthode de Clausius-Clapeyron).

Les chaleurs d'adsorption du xénon dans Ag@ETS-10 confirment la présence d'un site d'adsorption spécifique du xénon. Les valeurs sont proches de celles mesurées pour la zéolithe Ag@ZSM-5 avec une chaleur d'adsorption d'environ 50 kJ/mol pour le site II et une chaleur d'environ 25 kJ/mol pour le site I. Par analogie avec les résultats présentés sur Ag@ZSM-5, ces valeurs confirment le rôle des nanoparticules d'argent à la surface du matériau poreux.

L'Ag@ETS-10 est donc à priori moins intéressant pour l'adsorption du xénon dans la mesure où il est un peu moins performant aux basses pressions partielles pour un coût de production plus important (taux d'argent quasiment 3 fois élevé).

IV.3. Conclusion

La présence de nanoparticules d'argent en surface de la zéolithe a été mise en évidence en couplant de nombreuses techniques de caractérisation telles que la microscopie électronique, la diffraction ou encore l'absorption des rayons X. Ensuite, la simulation Monte-Carlo a permis de caractériser les différents sites d'adsorption du xénon en simulant de manière satisfaisante les isothermes d'adsorption et les chaleurs isostériques d'adsorption. Ainsi, nous avons pu prédire le rôle des nanoparticules d'argent sur

l'adsorption du xénon. Sur la base des résultats de simulation, un modèle fondé sur une combinaison linéaire entre les différents systèmes qui composent le matériau a été décrit. Ce modèle, validé théoriquement et expérimentalement, permet à la fois de caractériser le matériau et/ou de prédire des isothermes d'adsorption. Appliqué initialement au xénon, le modèle a été extrapolé, en accord avec l'expérience, à la modélisation des isothermes d'autres gaz tels que le krypton et l'azote.

Par la suite, une étude en température a montré l'effet du traitement thermique du matériau et surtout l'impact de celui-ci sur les capacités d'adsorption du xénon. Une surchauffe du matériau au-dessus de 400°C conduit irrémédiablement à une coalescence des nanoparticules d'argent, et donc à une diminution des quantités de xénon adsorbables. La surface développée par les particules est un paramètre clef dans la définition des quantités de xénon adsorbées. D'après la simulation, la surface théorique développée par les particules d'argent dans le cas de Ag@ZSM-5 est d'environ 50 m².g⁻¹.

Enfin, des études complémentaires ont été réalisées sur l'adsorption du xénon dans un matériau similaire qui est un titanosilicate appelé ETS-10. Cité dans la littérature pour ses capacités d'adsorption du xénon lorsqu'échangé à l'argent, la présence d'un double site d'adsorption n'avait jamais été mentionnée. D'après nos études, les isothermes confirment la présence d'un site spécifique pour le xénon qui correspond, comme pour la zéolithe Ag@ZSM-5, à la présence de nanoparticules d'argent. De plus, nos modèles de simulation ont également permis de caractériser la distribution de taille et la surface développée par les nanoparticules de Ag@ETS-10. Le xénon est souvent utilisé comme outil de caractérisation de microporeux avec par exemple la RMN du xénon (¹²⁹Xe). Cependant, l'utilisation du xénon comme molécule sonde pour caractériser une distribution de particules de métaux est novateur et présenté ici pour la première fois.

Références bibliographique

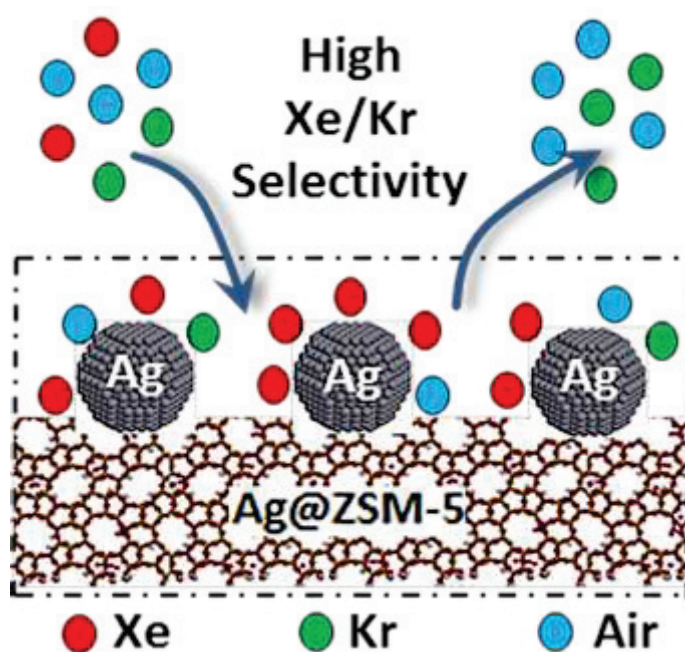
- (1) Barrer, R. M.; Davies, J. M. Sorption in Decationated Zeolites. I. Gases in Hydrogen-Chabazite. *Proc. Soc. Lond. A* **1970**, 320, 289-308.
- (2) Barrer, R. M.; Papadopoulos, R. The Sorption of Krypton and Xenon in Zeolites at High Pressures and Temperatures. I. Chabazite. *Proc. Soc. Lond. A* **1972**, 326, 315-330.
- (3) Barrer, R. M.; Papadopoulos, R.; Ramsay, J. D. F. The Sorption of Krypton and Xenon in Zeolites at High Pressures and Temperatures. II. Comparison and Analysis. *Proc. Soc. Lond. A* **1972**, 326, 331-345.
- (4) Watermann, J.; Boddenberg, B. Isosteric Heats of Adsorption of Xenon in Silver-Exchanged Y Zeolites. *Zeolites* **1993**, 13, 427-429.
- (5) Munakata, K.; Kanjo, S.; Yamastuki, S.; Koga, A.; Ianovski, D. Adsorption of Noble Gases on Silver-Mordenite. *J. Nucl. Sci. Technol.* **2003**, 40, 695–697.
- (6) Kuznicki, S. M.; Anson, A.; Koenig, A.; Kuznicki, T. M.; Haastrup, T. Xenon Adsorption on Modified ETS-10. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 1560–1562.
- (7) Kazuiko, F.; Akihiro, N.; Tatsuya, H.; Yasushige, K.; Toshinori, M.; Hiroe, T. Xenon Adsorbent, Xenon Enrichment Method, Xenon enrichment Device, and Air Liquefaction and Separation Device. *Patent WO2010021127*, **2010**.
- (8) Daniel, C.; Elbaraoui, A.; Aguado, S.; Springuel-Huet, M. A.; Nossov, A.; Fontaine, J. P.; Topin, S.; Taffary, T.; Deliere, L.; Schuurmann, Y.; Farrusseng, D. Xenon Capture on Silver-Loaded Zeolites : Characterization of a Very Strong Adsorption Sites. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117, 15122-15129.
- (9) Gedeon, A.; Burmeister, R.; Grosse, R.; Boddenberg, B.; Fraissard, J. 129 NMR for the Study of Oxidised and Reduced AgX Zeolites. *Chem. Phys. Lett.* **1991**, 179, 191–194.
- (10) Grosse, R.; Gedeon, A.; Watermann, J.; Fraissard, J.; Boddenberg, B. Adsorption and 129Xe NMR of Xenon in Silver-Exchanged Y Zeolites: Application to the Location of Silver Cations. *Zeolites* **1992**, 12, 909–915.

- (11) Nguyen H. G.; Konya G.; Eyring E. M.; Hunter D. B.; Truong T. N. Theoretical Study on the Interaction between Xenon and Positively Charged Silver Clusters in Gas Phase and on the (001) Chabazite Surface. *J. Phys. Chem.* **2009**, *113*, 12818-12825.
- (12) Ozin, G. A.; Hugues, F.; Mattar, S. M.; McIntosh, D. F. Low Nuclearity Silver Clusters in Faujasite-Type Zeolites: Optical Spectroscopy, Photochemistry and Relationship to the Photodimerization of Alkanes. *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 3445-3450.
- (13) Tammann, G. *Lehrbuch der Metallkunde*, 4th ed., Verlag Voss, Berlin, **1929**.
- (14) Shi, C.; Cheng, M.; Qu, Z.; Bao, X. On the Correlation between Microstructural Changes of Ag-H-ZSM-5 Catalysts and their Catalytic Performances in the Selective Catalytic Reduction of NO_x by Methane. *J. Molecular Catalysis A* **2005**, *235*, 35-43.
- (15) Tsutsumi, K.; Takahashi, H. The Formation of Metallic Silver in Silver-Form Zeolite. *Bull. Chem. Soc. Japan* **1972**, *45*, 2332–2337.
- (16) Seoung, D.; Lee, Y.; Cynn, H.; Park, C.; Choi, K. Y.; Blom, D. A.; Evans, W. J.; Kao, C.C.; Vogt, T.; Lee, Y. Irreversible Xenon Insertion into a Small-Pore Zeolite at Moderate Pressures and Temperatures. *Nature Chem.* **2014**, *6*, 835-839.
- (17) Liu, J.; Strachan, D. M.; Thallapally, K. Enhanced Noble Gas Adsorption in Ag@MOF-74Ni. *Chem. Comm.* **2014**, *50*, 466-468.
- (18) Coudert, F.-X. *L'eau et l'électron hydrate en milieu confiné: des propriétés physico-chimiques à la réactivité*. Université Paris Sud – Paris XI, **2007**. French. <tel-00157339>.
- (19) Munakata, K.; Fukumatsu, T.; Yamatsuki, S.; Tanaka, K.; Nishikawa, M. Adsorption Equilibria of Krypton, Xenon, Nitrogen and Their Mixtures on Molecular Sieve 5A and Activated Charcoal. *J. Nucl. Sci. Tech.*, **1999**, *36*, 818-829.
- (20) Olson, D. H.; Kokotailo, G. T.; Lawton, S. L. Crystal Structure and Structure-Related Properties of ZSM5. *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2238-2243.
- (21) Kuznicki, S. M. *Large-pored crystalline titanium molecular sieve zeolites*. U.S. Patent 4,853,202, **1989**.

- (22) Rasband, W. S., ImageJ, U. S. National Institutes of Health, Bethesda, Maryland, USA, <http://imagej.nih.gov/ij/>, **1997-2014**.
- (23) Sasaki, Y; Suzuki, T.; Formation of Ag Cluster by Electron Beam Irradiation of Ag-Zeolites. *Materials Trans.* **2009**, *50*, 1050-1053.
- (24) Jacobs, P. A.; Uyttherhoeven, J. B. and Beyer, H. K. Some Unusual Properties of Activated and Reduced AgNaA Zeolites. *J. Chem. Soc., Faraday Trans. I* **1979**, *75*, 56-64.
- (25) Sun, T.; Seff, K. Silver Clusters and Chemistry in Zeolites. *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 857-870.
- (26) Bordiga, S.; Lamberti, C.; Turnes Palomino, G.; Geobaldo, F.; Arduino, D.; Zecchina, A. Nitrosylic Complexes in Ag(I)-ZSM-5: a Comparison with Cu(I)-ZSM-5. *Micropor. Mesopor. Mater.* **1999**, *30*, 129-135.
- (27) Hecht, D.; Borthen, P.; Strehblow, H. H. In Situ Examination of Anodic Silver Oxide Films by EXAFS in the Reflection Mode. *J. Electroanal. Chem.* **1995**, *381*, 113-121.
- (28) Mansour A. N. Evidence for an Ag₄O₃ Phase of Silver Oxide. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1006-1010.
- (29) Wyckoff, R. W. G. *Crystal Structures, Vol. 1*, Interscience New York 2nd ed., **1963**.
- (30) Villemot, F.; Galarneau, A.; Coasne, B. Adsorption and Dynamics in Hierarchical Metal Organic Frameworks. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7423-7433.

Chapitre V

Sélectivité et séparation des gaz rares sur Ag@ZSM-5



V. Sélectivité et séparation des gaz rares sur Ag@ZSM-5

Ce chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de mélange et à la prévision des effets de co-adsorption. Des études en conditions 'procédé' ont été réalisées afin de confirmer les prévisions de co-adsorption faites par la théorie IAST et également étudier la stabilité du matériau dans l'optique d'une installation de celui-ci dans un procédé.

V.1. Introduction

Les technologies de séparation par adsorption de gaz sont aujourd'hui les plus utilisées dans des domaines divers tels que l'industrie pétrolière (séparation d'hydrocarbures), l'industrie chimique (production de gaz), les applications environnementales (traitement de l'air) et enfin l'industrie pharmaceutique. Les gaz à traiter sont souvent des mélanges de constituants ayant des propriétés d'adsorption variables. La capacité d'adsorption d'un gaz peut être affectée par des phénomènes d'adsorption compétitive. La séparation par adsorption sélective est basée sur les différences d'interaction entre un adsorbant et les constituants gazeux du mélange. La sélectivité de l'adsorbant est alors déterminante. Ce paramètre, qui vient en complément des capacités d'adsorption, représente l'affinité entre un adsorbant et un gaz. L'intérêt pour un matériau étant de présenter le meilleur compromis entre des capacités d'adsorption élevées et une forte sélectivité.

Comme évoqué en première partie du manuscrit (Chapitre I), la capture et la séparation des gaz rares dont le xénon sont des étapes clés procédés de surveillance l'activité nucléaire à la surface du globe (TICE).^{1,2,3} De plus, dans le débat actuel qui tourne autour de l'impact du nucléaire sur l'environnement, la capture des gaz rares rejetés par les usines de retraitement du combustible nucléaire présente un réel intérêt.^{4,5,6,7} Parmi les gaz produits lors de la fission et emprisonnés dans le combustible nucléaire se trouvent le xénon et le krypton. Lors du passage en piscine, les radio-isotopes de xénon, qui ont une période radioactive très courte, décroissent rapidement en xénon stable. Parce que les technologies de retraitement actuelles sont focalisées sur la réduction des rejets de tritium ^3H , d'iode ^{129}I et de dioxyde de carbone $^{14}\text{CO}_2$, la majeure partie des gaz de ventilation contenant le xénon et le krypton est rejetée dans l'atmosphère.^{8,9} Cependant, ces dernières

années, des recherches sont activement menées sur le retraitement du combustible et le stockage des gaz.⁸ Du fait de la proportion 10% ^{85}Kr – 90% Xe (stable) produite, la séparation Xe/Kr permettrait de (1) réduire le volume de déchet à stocker¹⁰ et (2) valoriser le xénon purifié. Dans la même thématique, la production d'isotopes médicaux engendre le rejet de xénon dans l'atmosphère, à la différence que celui-ci est majoritairement radioactif. Ces rejets de xénon radioactif engendrent un bruit de fond ambiant qui perturbe la détectabilité des systèmes de surveillance de radio-isotopes de xénon mis en place dans le cadre du TICE.^{11,12,13}

Parmi les autres gaz rares d'intérêt, nous pouvons citer le radon dont la capture présente d'importants enjeux. Du point de vue du procédé SPALAX, la séparation du radon et du xénon est primordiale pour assurer une bonne détection des radio-isotopes de xénon. Le radon présente également un impact sur la santé. D'après une étude épidémiologique réalisée par l'agence nationale de la santé, le radon est considéré comme la deuxième cause de cancer du poumon, après la cigarette. Le taux de radon dans l'air varie en fonction des régions et notamment de la nature du sol.¹⁴ Dans les régions uranifères (sol granitique et volcanique), le taux de radon mesuré dans certaines habitations ou bâtiments est supérieur à quelques centaines de Bq.m^{-3} , voir supérieure à 1000 Bq.m^{-3} dans certains cas. Des seuils de concentration ont été définis, avec un seuil de précaution fixé à 400 Bq.m^{-3} (exigeant la mise en œuvre de moyen pour réduire la concentration, tels que l'aération du bâtiment avec ouverture des fenêtres), et un seuil d'alerte à 1000 Bq.m^{-3} obligeant à prendre des mesures drastiques (installation de systèmes de ventilation, étanchéité du bâtiment, etc.).¹⁵

Anciennement, quelques études ont pu faire ressortir des sélectivités Xe/Kr d'environ 4-6 dans des charbons actifs ou des zéolithes NaA et NaX.^{16,17,18} Plus récemment, la multitude de structures, de tailles de pores et de compositions chimiques proposés par les nouveaux matériaux adsorbant, dit MOF (Metal Organic Framework), a été largement explorée pour la séparation Xe/Kr.^{19,20,21,22,23,24} En accord avec l'expérience, la simulation moléculaire a identifié le MOF-505 comme matériau prometteur pour la séparation Xe/Kr.²⁵ Pour un mélange 20/80 de Xe/Kr, des sélectivités d'environ 11 par simulation²⁴ et 9 par l'expérience²⁵ ont été estimées. Malgré une sélectivité plus faible que le Pd-MOF dans des conditions identiques ($S_{\text{Xe/Kr}} = 19$),²⁴ le MOF-505 présente de meilleures capacités d'adsorption ce qui en fait le matériau avec le meilleur compromis

sélectivité/capacité d'adsorption. Plus récemment, la séparation Xe/Kr a été étudiée à de faibles concentrations de gaz rares, reproduisant les conditions de retraitement du combustible nucléaire. Thallapally *et al.* ont mis en évidence une sélectivité de 7,3 pour le matériau Ni/DOBC (appelée aussi MOF-74²⁶ ou CPO-27²⁷) combinée à des capacités d'adsorption supérieures aux charbons actifs.^{4,5} Dans des conditions similaires, un matériau de type CC3 (matériau poreux organique), appelée « porous organic cage », présente une sélectivité de 20 avec des capacités d'adsorption deux fois supérieures à celle de Ni/DOBC.⁷ Les auteurs identifient l'effet de taille des pores et donc la séparation sur l'effet stérique comme paramètre clé pour une séparation efficace. Les études portant sur l'adsorption du radon sont nettement moins présentes dans la littérature du fait (1) des enjeux industriels que cela représente et (2) du nombre restreint d'équipes qui s'intéressent à la capture du radon. Les matériaux classiquement étudiés pour la capture du radon sont les charbons actifs.^{28,29,30} Récemment, les zéolithes dopées à l'argent ont montré leur intérêt pour la capture du radon, avec l'étude de la zéolithe Ag@13X.³¹ Le matériau CC3, présenté pour la capture du xénon, a également été étudié pour la capture du radon.⁷

A noter qu'au sein d'une même famille de molécules (exemple, les gaz rares), l'interaction gaz/matériau adsorbant augmente avec le nombre atomique de l'élément adsorbé. Ainsi, nous pouvons prédire que les capacités d'adsorption d'un matériau évolueront de manière croissante du krypton vers le radon ($Q_{Kr} < Q_{Xe} < Q_{Rn}$). Cependant, il est impossible de prédire sans étude complémentaire la sélectivité de l'adsorbant vis-à-vis des couples de gaz Xe/Kr et Xe/Rn.

Dans ce chapitre, nous fournissons une étude détaillée sur la sélectivité de la zéolithe Ag@ZSM-5. Les nanoparticules d'argent supportées sur la zéolithe échangée à l'argent confèrent au matériau une sélectivité Xe/Kr qui surpasse les matériaux cités dans la littérature jusqu'à maintenant. Les sélectivités obtenues sont expliquées par la forte interaction xénon/nanoparticules par rapport au krypton. Sur la base des résultats présentés dans ce chapitre, le développement d'un procédé efficace peut être envisagé pour la capture et la séparation du xénon. D'un point de vue théorique, nous montrerons tout l'intérêt de pouvoir appliquer des modèles viables tels que la théorie IAST pour la prédiction de l'adsorption compétitive. Initialement développée pour des mélanges binaires, la théorie a été extrapolée à un mélange ternaire avec succès, permettant de

prédire le comportement du matériau dans un procédé et ainsi envisager le dimensionnement de celui-ci. En parallèle, nous étudierons l'adsorption du radon, et comparerons nos résultats avec des études de séparation des différents gaz rares Kr/Xe/Rn dans le procédé SPALAX. Enfin, les deux points critiques dans l'industrialisation d'un matériau, qui sont la régénérabilité et la stabilité, seront traités en fin de chapitre.

Les résultats majeurs de cette étude ont été soumis dans *Chemical Science* :

Deliere, L.; Coasne, B.; Topin, S.; Gréau, C.; Moulin, C.; Farrusseng, D. Breakthrough in xenon capture and purification using adsorbent-supported silver nanoparticles. *Chem. Sci*, soumis.

V.2. Validation de la théorie IAST pour la mise au point d'un procédé gaz rares

V.2.1. Validation sur la base de la simulation

La théorie IAST est une théorie thermodynamique qui (1) approxime la phase adsorbée à une solution idéale, et (2) ne considère pas d'interaction entre les molécules de gaz. Dans le cas de l'adsorption de gaz rares, considérés comme idéaux et ne présentant pas de réactivité chimique, les approximations liées à la théorie IAST semblent pouvoir s'appliquer. Les isothermes d'adsorption du xénon et du krypton obtenus par simulation GCMC pour un mélange 50/50 sont comparées avec les isothermes d'adsorption obtenues par la théorie IAST (Figure V-1). Dans le chapitre IV.2.3 consacré à l'étude des phénomènes d'adsorption par simulation GCMC, nous avons considéré la zéolithe Ag@ZSM-5 composée de 3 phases principales qui sont : (1) Ag(I)@ZSM-5, (2) H@ZSM-5 et (3) AgNPs. La validation de la théorie IAST a été réalisée sur ces trois sous-systèmes.

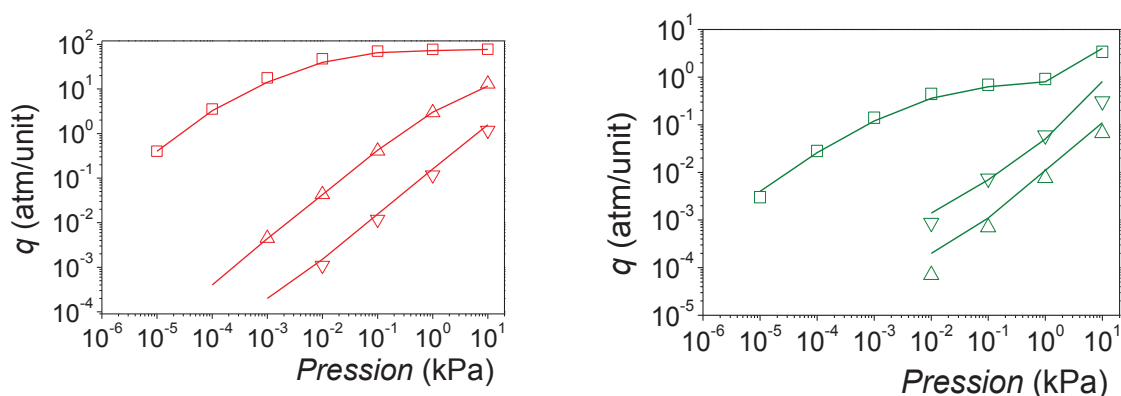


Figure V-1 | Isotherme d'adsorption du xénon (gauche – rouge) et du krypton (droite – vert) à 298 K pour un mélange Xe/Kr de composition 50/50. Comparaison des isothermes de mélanges obtenues par simulation GCMC (symboles) et estimées par la théorie IAST (ligne) pour les systèmes Ag(I)@ZSM-5 (\triangle), H@ZSM-5 (∇) et AgNPs (\square).

Les isothermes de co-adsorption obtenues par la théorie IAST sont en très bon accord avec les résultats de simulation. En prenant les quantités adsorbées obtenues par la simulation moléculaire comme référence, l'erreur moyenne commise par la théorie IAST est de $\pm 10\%$. La théorie IAST reproduit parfaitement le comportement du matériau vis-à-vis de l'adsorption d'un mélange dans toutes les phases composant la zéolithe Ag@ZSM-5.

L'utilisation de la théorie IAST pour la prédiction de mélange présente l'avantage de fournir un résultat immédiat contrairement à la simulation Monte-Carlo. En effet, alors que la théorie IAST permet d'avoir un résultat en quelques minutes à partir d'un fichier Excel ou d'un code développé sous MatLab, la simulation moléculaire comprend la mise en place des systèmes, le temps de calcul (plusieurs jours), et le traitement des données.

V.2.2. Validation expérimentale

Après validation par comparaison avec la simulation Monte-Carlo, nous cherchons à valider l'application de la théorie IAST sur des données expérimentales. Pour cela, le cas simple d'un mélange de deux constituants Xe/N₂ et Xe/He a été utilisé. Les capacités d'adsorption du xénon de la zéolithe Ag@ZSM-5 ont été étudiées en réalisant des courbes de perçage avec un mélange étalon de xénon de 5 ppm contenu (1) dans de l'azote et (2)

dans de l'hélium. Ces conditions ont été définies de manière à se rapprocher au plus près des caractéristiques du procédé SPALAX. C'est pourquoi l'étude ci-dessous a été réalisée à faible concentration de xénon. Sur la Figure V-2 sont représentées les isothermes d'adsorption du xénon et de l'azote. L'isotherme d'adsorption de l'hélium n'a pu être obtenue expérimentalement du fait des très faibles interactions hélium – adsorbant, indiquant des capacités d'adsorption de l'hélium quasi-nulles.

En appliquant IAST au mélange Xe (5ppm)/N₂ sur la base des isothermes du xénon et de l'azote en corps purs, la théorie prédit un effet notable de co-adsorption entre ces deux composés entraînant une perte de capacité d'adsorption du xénon d'un facteur 20 environ. Les capacités d'adsorption du xénon de la zéolithe Ag@ZSM-5 pour un mélange Xe/N₂ à 5 ppm sont estimées à $5,2 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$. Afin de vérifier ces estimations par l'expérience, des courbes de perçage ont été réalisées pour un mélange similaire (Figure V-2), ainsi que pour un mélange de 5 ppm de xénon dans l'hélium. Concernant le mélange avec l'hélium, les capacités d'adsorption sont les mêmes que celles mesurées en corps pur pour le xénon (environ $10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$), confirmant l'absence d'adsorption notable de l'hélium.

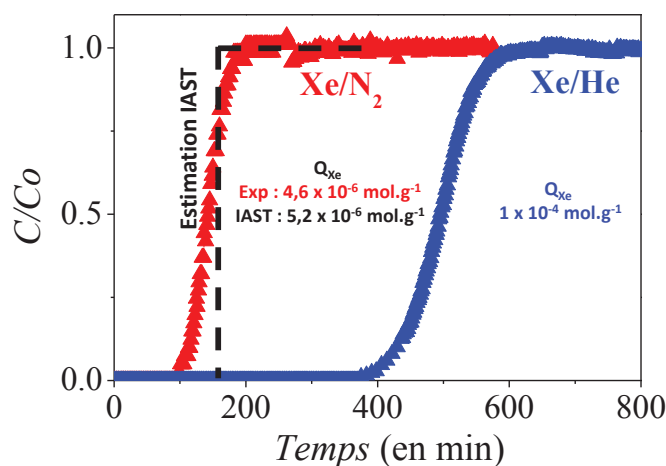


Figure V-2 | Mise en évidence de l'effet néfaste de co-adsorption de l'azote avec le xénon. Courbes de percées du xénon au travers d'une colonne de zéolithe Ag@ZSM-5 réalisées à partir de mélanges étalon Xe/N₂ (▲) et Xe/He (▲) contenant chacun 5 ppm de xénon. Dans le cas de l'azote, le perçage est réalisé sur un lit d'adsorbant de 0,55g. Pour le mélange à l'hélium, un lit d'adsorbant de 0,089 g a été utilisé.

Dans le cas du mélange avec l'azote, les capacités d'adsorption du xénon mesurées expérimentalement à $4,6 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ sont divisées d'un facteur 20 environ par rapport à l'isotherme corps pur du xénon. Ces mesures sont en parfait accord avec la prédiction faite par la théorie IAST (qui estime une capacité d'adsorption de $5,2 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$). La Figure V-2 montre que la courbe de perçage prédite avec IAST est proche de la courbe de perçage expérimentale. A partir des capacités d'adsorption, et tenant compte des différents paramètres de débits, concentration du flux de gaz et masse d'adsorbant, nous pouvons estimer une courbe de perçage. Cependant, la théorie IAST ne tient pas compte des effets diffusifs qui permettraient de décrire précisément la courbe de perçage.

Les résultats présentés dans ce chapitre permettent de valider l'utilisation de la théorie IAST pour l'étude de la co-adsorption de gaz rares. Dans un premier temps validée sur la base de la simulation moléculaire, nous avons ensuite montré que la théorie IAST était appropriée à l'étude d'un système expérimental. En appliquant cette théorie sur un cas 'simple' d'un mélange de deux constituants Xe/N₂, nous avons pu prédire les capacités d'adsorption du xénon par la zéolithe ZSM-5.

Une fois la théorie IAST appliqué et validé sur une composition de mélange Xe/N₂, nous nous proposons maintenant de prédire l'isotherme d'adsorption complète du xénon dans le cas de mélange avec l'azote à partir de cette théorie et d'analyser en détails le phénomène de compétition entre le xénon et l'azote.

V.3. Compétition entre le xénon et l'azote

Munakata *et al.* ont mis en évidence l'impact de l'azote sur l'adsorption de gaz rares à faible concentration dans une zéolithe MS5A.¹⁶ La coexistence d'une large quantité d'azote peut perturber, voir inhiber, l'adsorption de certains gaz rares. Les concentrations de xénon mis en jeu dans le procédé SPALAX, de l'ordre de quelques ppm, sont environ 10^6 fois plus faibles que celle de l'azote. Ainsi, la question de l'impact de l'azote sur les capacités d'adsorption du xénon dans la zéolithe Ag@ZSM-5 est posée ici. La compétition avec l'azote a été caractérisée par la théorie IAST, puis confirmée expérimentalement.

V.3.1. Isotherme de co-adsorption simulée par la théorie IAST

Les isothermes d'adsorption du xénon, du krypton et de l'azote à 298K en corps purs sont représentées en Figure V-3. Les trois isothermes d'adsorption sont caractéristiques d'une isotherme de Langmuir avec une adsorption marquée à basse pression jusqu'à la formation d'un plateau lorsque les capacités maximales sont atteintes. Les isothermes d'adsorption témoignent de la large affinité de cette zéolithe pour le xénon comparé au krypton et à l'azote. L'étude présentée dans le chapitre précédent montre que cette affinité est due à la présence de nanoparticules d'argent (sites forts d'adsorption) dans le matériau. Une interaction spécifique, liée à la polarisabilité des deux éléments, a été mise en évidence entre le xénon et l'argent. En conséquence, les chaleurs isostériques d'adsorption du xénon sur les nanoparticules d'argent, d'environ 55 kJ.mol^{-1} , sont environ 15 kJ.mol^{-1} supérieures à celles mesurées pour le krypton. Cette différence sensible doit conduire à une sélectivité importante du matériau pour la séparation des gaz rares, en particulier dans le domaine des basses concentrations où la différence est la plus marquée.

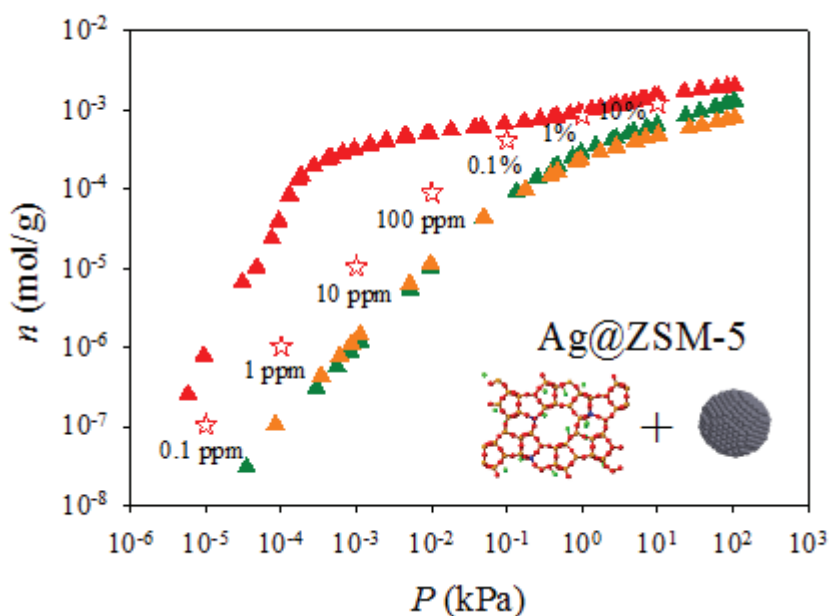


Figure V-3 | Isotherme d'adsorption expérimentale de Xe (▲), Kr (▲) et N₂ (▲) dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K. L'isotherme ☆ représente l'isotherme d'adsorption du xénon, à 298 K et 1 bar, prédite par la théorie IAST pour un mélange Xe/N₂ avec différentes concentrations de xénon (de 0.1 ppm à 10%).

L'isotherme d'adsorption de l'azote est similaire à celle du krypton, ce qui indique une interaction non négligeable entre l'azote et la zéolithe. La capacité relative d'un gaz à s'adsorber dépend de différents paramètres tels que la polarisabilité de la molécule et/ou de l'existence d'un moment dipolaire ou quadripolaire. Le caractère polaire ou apolaire de l'adsorbant va également jouer un rôle. Les adsorbants polaires sont les matériaux à teneurs basses ou moyennes en silice (approximativement $1 < \text{Si/Al} < 40$). Tandis que les adsorbants apolaires seront des zéolithes fortement siliciques ou encore des charbons actifs. L'interaction non négligeable entre l'azote et la zéolithe Ag@ZSM-5 est expliquée par la présence d'un moment quadripolaire pour l'azote (molécule dont la répartition des charges est telle que le barycentre des charges positives et négatives coïncide). En effet, le moment quadripolaire de l'azote (d'une valeur de 1,4 a.u) renforce l'affinité avec l'adsorbant. La perte de capacité d'adsorption de xénon, en accord avec les précédents travaux,¹⁶ suggère que l'azote est un 'fort compétiteur' dans la séparation des gaz rares en raison de sa grande abondance dans l'air (environ 10^7 fois la pression partielle de xénon). Bien que la question de la compétition N₂/gaz rares en conditions réelles soit traitée en détail dans la section V.3 suivante, une première estimation de l'impact de l'azote sur le xénon est réalisée à partir de la théorie IAST sur la base des isothermes expérimentales.

Nous savons que cette théorie thermodynamique est un outil puissant permettant de prédire avec précision la co-adsorption de gaz à partir des isothermes corps purs réalisés dans des conditions de températures identiques. L'isotherme de co-adsorption à 298K d'un mélange Xe/N₂ est prédite pour différentes compositions allant de 0,1 ppm à 10% de xénon, avec une pression totale de 1 bar (Figure V-3). Les résultats montrent que les capacités d'adsorption sont nettement inférieures dans le cas de la présence d'azote. En effet, les capacités d'adsorption à basses pressions (0,1 ppm à 1000 ppm) sont réduites d'un ordre de grandeur par rapport à l'adsorption en corps purs.

Malgré l'effet non négligeable de co-adsorption avec l'azote, la zéolithe Ag@ZSM-5 reste un adsorbant efficace pour la capture du xénon à basse concentration. Ses capacités d'adsorption sont supérieures d'un ordre de grandeur aux capacités mesurées pour le charbon actif à basse concentration (< 1% Xe) (Figure V-4).

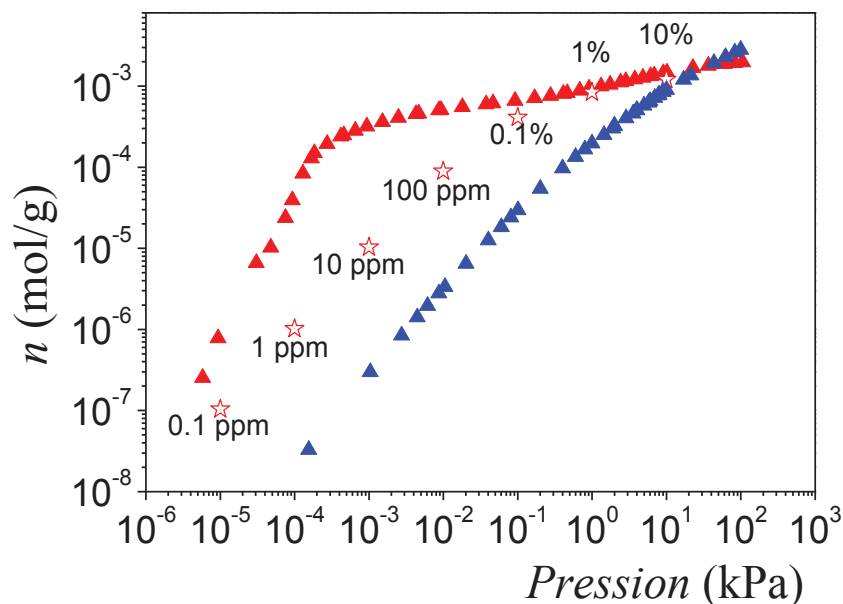


Figure V-4 | Isotherme d'adsorption expérimentale de Xe dans la zéolithe Ag@ZSM-5 (▲) et le charbon actif (▲) à 298 K. L'isotherme ☆ représente l'isotherme d'adsorption du xénon à 298 K pour un mélange Xe/N₂ avec différentes concentrations de xénon (0.1 ppm à 10%) prédite par la théorie IAST (pour chaque composition, la pression totale est de 1 bar).

Validée dans des conditions proches de celles du fonctionnement du procédé SPALAX, la théorie IAST a ensuite permis de mettre en évidence un effet compétitif entre le xénon et l'azote qui réduit d'au moins un ordre de grandeur les capacités d'adsorption de la zéolithe. La théorie IAST nous a permis de prédire l'isotherme d'adsorption du xénon dans le cas d'un mélange avec de l'azote et de confirmer, malgré la perte de capacité d'adsorption, l'intérêt de la zéolithe. Dans la partie suivante, cette théorie sera utilisée pour évaluer les performances de la zéolithe Ag@ZSM-5 en termes de sélectivité Xe/Kr (critère utilisé dans la littérature pour comparer la performance des matériaux).

V.4. Sélectivité Xe/Kr

Bien que la sélectivité soit un paramètre insuffisant à lui seul pour affirmer la viabilité d'un adsorbant dans un procédé de séparation, cette donnée est un indicateur pertinent qui permet de faire une comparaison préliminaire et une sélection de différents matériaux.³²

Pour un mélange de deux espèces A et B, la sélectivité est définie comme le rapport des fractions molaires des phases adsorbées (x_A et x_B) et des phases gaz (y_A et y_B).

$$S_{AB} = \frac{(x_A/x_B)}{(y_A/y_B)} \quad \text{Eq. V-1}$$

La Figure V-5 compare la sélectivité Xe/Kr, $S_{Xe/Kr}$, de la zéolithe Ag@ZSM-5 avec celles des matériaux les plus efficaces reportées dans la littérature pour la séparation Xe/Kr. Quel que soit le domaine d'application, la majorité des études de séparation des gaz rares reposent dans un premier temps sur la valeur de la sélectivité Xe/Kr pour étudier les performances des matériaux. Les résultats reportés en Figure V-5 sont tous obtenus dans les mêmes conditions : un mélange d'environ 20% Xe – 80% Kr à une pression de 1 bar et une température de 273 K à 303 K en fonction de l'étude.

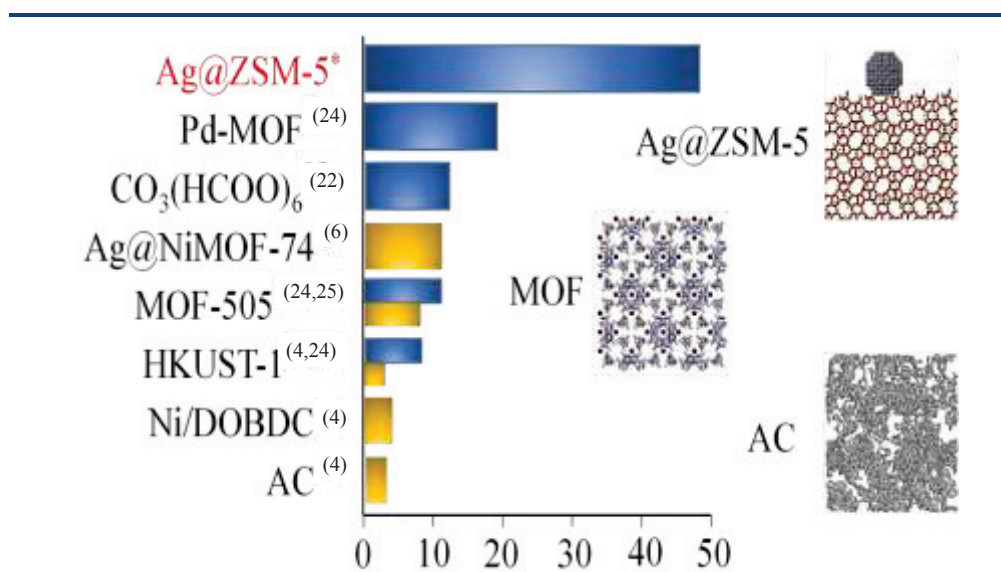


Figure V-5 | Sélectivité $S_{Xe/Kr}$ pour un mélange Xe/Kr (environ 20%/80%) pour la zéolithe Ag@ZSM-5 (*cette thèse) et pour différents matériaux reportés dans la littérature. Le mélange est considéré à une pression totale de 1 bar et une température de 273 K à 303 K en fonction de l'étude. En jaune, les données expérimentales mesurées à partir des courbes de percée, et en bleu les données estimées par la théorie IAST.

La sélectivité de la zéolithe Ag@ZSM-5 est nettement plus élevée que les sélectivités Xe/Kr des charbons actifs (AC) ou encore de différentes MOF (Metal Organic Framework). En effet, la zéolithe Ag@ZSM-5 (sélectivité de 40) est deux fois plus performante que les meilleurs candidats connus à ce jour qui sont le Pd-MOF et le $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ avec respectivement des sélectivités de 19 et 13.^{22,24} Dans les conditions données, une sélectivité de 40 pour la séparation Xe/Kr n'a jamais été reportée dans la littérature à notre connaissance, ce qui fait de la zéolithe Ag@ZSM-5 le matériau actuellement le plus sélectif.

Les trois matériaux qui présentent les meilleures performances (Pd-MOF, $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$ et Ag@ZSM-5) possèdent des caractéristiques communes pour la séparation des gaz rares. Pour ces différents matériaux, la valeur élevée de sélectivité montre que le krypton, même à forte concentration, ne perturbe pas l'adsorption du xénon. Dans le cas de Pd-MOF et $\text{Co}_3(\text{HCOO})_6$, un effet de confinement des molécules dans les pores du matériau intervient dans le processus de séparation. Dans le cas de la zéolithe Ag@ZSM-5, la sélectivité se fait essentiellement sur la différence d'interaction entre le gaz et les agglomérats d'atomes d'argent. Néanmoins, que l'adsorption se produise majoritairement dans le volume poreux ou à la surface de nanoparticules, la présence d'un site métallique polarisable dans le matériau joue un rôle essentiel.⁶

L'étude de la sélectivité Xe/Kr sur la base d'un mélange binaire permet de réaliser une présélection de matériaux en termes de performance. C'est une méthode qui permet de comparer « rapidement » les matériaux de différentes études afin d'en juger les performances. Néanmoins, les concentrations mises en jeu ne sont pas toujours représentatives des conditions généralement observées dans des procédés de séparation de gaz rares. Le nombre d'études reposant sur la sélectivité Xe/Kr à faible concentration et pouvant être utilisées directement pour des applications industrielles est restreint. Nous proposons ici d'étudier la séparation Xe/Kr à faibles concentrations dans le cas de certaines applications bien ciblées (retraitement du combustible nucléaire, procédé SPALAX).

V.5. Sélectivité des gaz rares à basse concentration et applications

Ce chapitre traite de la séparation des gaz rares à différents niveaux de concentration avec dans chaque cas un exemple d'application. Les concentrations étudiées s'étendent de quelques centaines de ppm de xénon dans le cas du retraitement du combustible nucléaire à des concentrations proches de celle du xénon dans l'air (87 ppb).

V.5.1. Retraitement en installation nucléaire civile : Xe < 500 ppm

L'irradiation du combustible nucléaire en réacteur engendre la formation de nombreux radionucléides, dont certains sont gazeux (^3H , ^{129}I , ^{14}C , etc.). Parmi eux, des gaz rares radioactifs dont le xénon et le krypton sont produits. Pour les pays qui ont adopté un fonctionnement en cycle fermé, et donc un retraitement et une « valorisation » des déchets, les gaz emprisonnés dans les barres de combustible sont libérés lors de la dissolution de celles-ci. Les méthodes actuelles de retraitement du combustible nucléaire permettent le retraitement de la majorité des gaz à l'exception du krypton-85 (car présente peu de risques pour la santé). Ce gaz radioactif est rejeté dans l'environnement tout en respectant les normes de rejets radioactifs autorisées. Depuis plusieurs années des recherches sont menées pour développer une méthode efficace d'extraction du ^{85}Kr afin de pouvoir le stocker le temps de sa décroissance radioactive. Des méthodes de stockage direct des gaz rares (Xe, Kr) dans des réservoirs sous pression ont été proposées. Cependant, le krypton n'est pas le gaz rare majoritaire (proportion gaz rares 90% Xe – 10% Kr) et il est le seul radioactif à moyen terme. En effet, contrairement au krypton-85 qui a une période radioactive de 10,76 années, la courte période du xénon (de quelques jours au maximum) lui permet de décroître en xénon stable durant le passage du combustible en piscine de refroidissement (la durée moyenne actuelle du refroidissement est de 8 ans). Ainsi, quasiment 90% du volume de stockage est occupé par du xénon stable, sans danger notable. De nombreuses études se sont concentrées sur la faisabilité d'une séparation Xe/Kr avec un double enjeu : (1) pouvoir réduire le volume de stockage des déchets de krypton-85 et (2) pouvoir valoriser le xénon stable retraité dans le cas d'une bonne séparation Xe/Kr. Face au coût actuel du xénon (environ 20 € le litre)³³, la

valorisation de celui-ci représente également un enjeu économique. Le souhait des Etats-Unis de développer un processus de retraitement du combustible pour fonctionner en cycle fermé (et stopper le stockage direct du combustible irradié sans valorisation des déchets) a intensifié les recherches sur le sujet.

Malgré le besoin critique concernant la capture et la séparation du xénon et du krypton lors du retraitement du combustible nucléaire, les études de séparation Xe/Kr sur matériaux adsorbants dans des conditions applicables à ce besoin sont récentes et plutôt rares dans la littérature ouverte. Plusieurs procédés ont été envisagés pour la capture du krypton radioactif émis et la séparation Xe/Kr dont la distillation cryogénique,^{34,35} l'absorption dans des CFC (Chlorofluorocarbon),³⁶ l'adsorption sur des matériaux adsorbants³⁷ ou encore la séparation sur des membranes polymères.³⁸ Chaque procédé possède des avantages et des inconvénients ; cependant, l'adsorption sur des matériaux poreux semble être la solution la plus avantageuse. Initialement, les procédés développés mettaient en jeu des charbons actifs. Néanmoins, cette voie de recherche a été stoppée face au risque d'explosion causé par la réaction entre les NOx présents dans le gaz et le charbon actif durant la désorption en température.⁸ De ce fait, certaines équipes se sont récemment intéressées à l'application de matériaux tels que les MOF (Metal Organic Framework) pour la séparation Xe/Kr. Bien que quelques auteurs aient considéré l'adsorption des gaz rares purs, l'effet de la faible concentration et de la présence de contaminants a été peu exploré.^{4,7} Dans le cadre de cette thèse, les performances de la zéolithe Ag@ZSM-5, l'adsorption et la séparation du Xe/Kr ont été étudiées dans des conditions similaires à celles présentées dans la littérature.

La Figure V-6 présente les courbes de perçage des différents éléments composant un mélange de Xe 520 ppm et de Kr 60 ppm dans l'air. Les mesures sont réalisées à température ambiante avec un débit de 80 cm³/min au travers de 0,19 g de zéolithe.

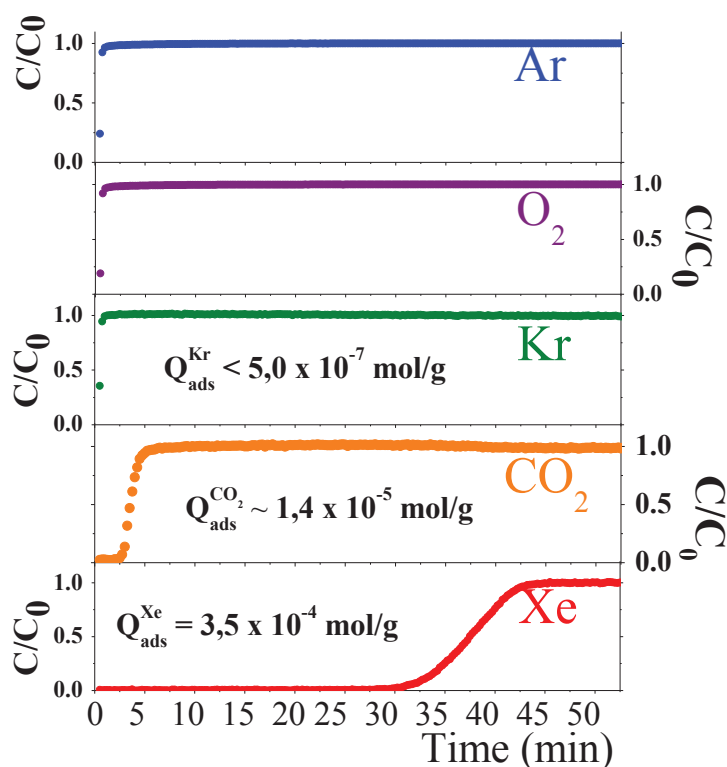


Figure V-6 | Courbe de percée d'un mélange Xe (—), CO₂ (—), Kr (—), O₂ (—), et Ar (—) dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K afin de simuler la rétention des gaz rares émis lors de la dissolution du combustible nucléaire. Le mélange est de l'air standard contenant 520 ppm de Xe et 60 ppm de Kr. Pour les mesures, 0,19 g de zéolithe sont introduits dans une colonne avec un diamètre en ¼". La pression du système est de 1 bar et le débit de gaz est réglé à 80 cm³.min⁻¹.

La grande affinité de la zéolithe Ag@ZSM-5 pour le xénon est confirmée. L'oxygène, l'argon et le krypton ne sont que très faiblement retenus dans le matériau et percent très rapidement la colonne d'adsorbant. Le CO₂ est retenu pendant quelques minutes, ce qui permet d'estimer une capacité d'adsorption d'environ $1,4 \times 10^{-5} \text{ mol.g}^{-1}$. Le perçage quasi immédiat du krypton ne permet pas de mesurer précisément la capacité d'adsorption, cependant, une capacité inférieure à $5,0 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$ est estimée en tenant compte de la fréquence de mesure du spectromètre de masse. En revanche, le xénon est retenu durant environ 30 minutes avec une capacité d'adsorption finale d'environ $3,5 \times 10^{-4} \text{ mol.g}^{-1}$, supérieure d'au moins un ordre de grandeur aux capacités reportées dans la littérature pour d'autres matériaux dans des conditions similaires (Tableau V-1). De manière

générale, dans les processus d'adsorption, une augmentation de la capacité d'adsorption est compensée par une diminution de la sélectivité.³²

Néanmoins, dans le cas de Ag@ZSM-5, une sélectivité Xe/Kr supérieure à 100 a été estimée, représentant un gain d'environ un ordre de grandeur par rapport aux matériaux cités dans la littérature (Tableau V-1). Ce gain important est attribué à l'interaction spécifique entre le xénon et ce matériau (chaleur isostérique d'adsorption d'environ 55 kJ.mol⁻¹ contre environ 40 kJ.mol⁻¹ pour le Kr). En comparaison, les chaleurs isostériques d'adsorption dans le matériau CC3 (porous organic cages) sont de 31 kJ.mol⁻¹ pour le xénon et de 23 kJ.mol⁻¹ pour le krypton. La zéolithe Ag@ZSM-5 laisse donc entrevoir des capacités très prometteuses pour la séparation Xe/Kr dans le cadre du retraitement du combustible nucléaire.

Tableau V-1 | Comparaison des capacités d'adsorption du Xe et du Kr, ainsi que de la sélectivité de la zéolithe Ag@ZSM-5 avec d'autres matériaux de référence reportés dans la littérature.

	n_{Xe} (mol/g)	n_{Kr} (mol/g)	Sélectivité Xe/Kr	Réf.
Ag@ZSM-5^a	$35 \pm 3 \times 10^{-5}$	$< 50.0 \times 10^{-8}$	> 100	/
Ni/DOBDC	1.1×10^{-5}	6.6×10^{-8}	7.3	4
CC3^b	0.48×10^{-5}	/	20.4	7

Les excellentes propriétés de Ag@ZSM-5 pourraient également être mises à profit d'une manière plus générale pour limiter les rejets de xénon des installations nucléaires civiles. Ce point présente un intérêt tout particulier pour la réduction (mitigation) du xénon radioactif, produit dans les usines de radioisotopes médicaux, qui présente une signature similaire à celle d'un essai nucléaire (production à partir d'uranium hautement enrichi) et est donc susceptible d'empêcher les détections des stations de l'OTICE. Des recherches sont menées dans le cadre des activités de l'OTICE et de l'AIEA pour la mise au point de matériaux plus efficace que les charbons actifs. Le matériau Ag@ETS-10 est actuellement considéré comme potentiel remplaçant. La zéolithe Ag@ZSM-5 semble également être un candidat intéressant. Dans tous les cas, la résistance de ces matériaux aux irradiations est un point crucial qui a pour l'heure été peu traité.

Identifier un matériau stable qui ne se dégrade pas dans le temps, ni sous l'effet de l'irradiation, ni sous l'effet de polluants représente un réel enjeu technologique et économique. Il n'est pas envisageable dans un procédé industriel de grande ampleur intégrant plusieurs kilogrammes d'adsorbant, comme les procédés qui pourraient être installés en sortie des usines de productions d'isotopes médicaux, de devoir intervenir de manière régulière sur le système pour changer les colonnes d'adsorbants. Ces aspects restent une partie importante à traiter dans les études futures.

V.5.2. Procédé pour la surveillance environnementale : Xe < 10 ppm

La présente étude s'applique aux conditions de fonctionnement du procédé SPALAX. Les concentrations de gaz mises en jeu sont moins importantes et le gaz est majoritairement composé d'azote avec des quantités de polluants CO₂, O₂, H₂O négligeables.

Dans le cadre du TICE, plusieurs dispositifs de surveillance ont été développés pour détecter les explosions nucléaires illégales. Le développement de ces procédés présente de nombreux enjeux technologiques et scientifiques. (1) La faible concentration en xénon dans l'atmosphère (0,087 ppm) nécessite le développement d'adsorbants avec de fortes interactions avec le xénon et de bonnes capacités d'adsorption. (2) Le radon et ses descendants sont des polluants pour la détection des radio-isotopes de xénon (Chapitre I.3.2.3.c). Le matériau mis en place dans le procédé doit donc présenter une bonne sélectivité Xe/Rn. Afin d'évaluer l'intérêt d'utiliser la zéolithe Ag@ZSM-5 comme adsorbant, une mesure a été réalisée à partir d'un banc de test produisant un mélange de gaz proche de celui fourni par le SPALAX (voir méthodes).

V.5.2.1. Adsorption du xénon et sélectivité Xe/Kr

V.5.2.1.a. Mesures expérimentales

La Figure V-7 représente les courbes de percée du mélange Xe (~ 2,8 ppm), Kr (~ 4 ppm) dans l'azote (1 bar). Les mesures ont été réalisées à 300 NI/h (soit 5000 cm³(TPN)/min) au travers d'une colonne d'environ 20 cm avec un diamètre d'un demi pouce contenant 12 g d'adsorbant.

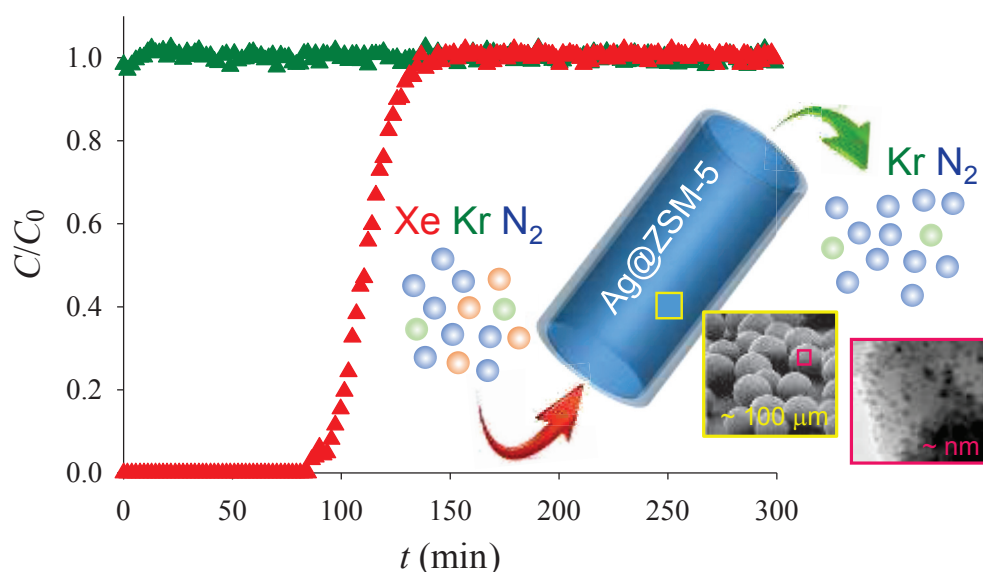


Figure V-7 | Courbes de perçage du xénon (▲) et du krypton (▲) à 298 K dans la zéolithe Ag@ZSM-5 pour un mélange ternaire Xe/N₂/Kr dans des conditions proches de celle du procédé de détection des isotopes de xénon, SPALAX. Le gaz est passé à un débit de 5000 cm³/min dans une colonne de diamètre ½" et de longueur 20 cm contenant 12 g de zéolithe (avec une granulométrie de 300 – 500 μm).

La capacité d'adsorption du xénon mesurée dans ces conditions est d'environ $5,1 \times 10^{-6} \text{ mol.g}^{-1}$ tandis qu'elle est de $1,4 \times 10^{-7} \text{ mol.g}^{-1}$ pour les charbons actifs actuellement utilisés dans le procédé SPALAX (Figure V-8). La comparaison des capacités d'adsorption définie en mol.g^{-1} rend compte des performances du matériau mais ne reflète en rien le gain direct obtenu sur le dimensionnement/compacité du procédé. Pour cela, il est indispensable de tenir compte de la densité du matériau afin d'évaluer le bénéfice lié à l'utilisation de la zéolithe en termes de volume de colonne. Compte tenu des densités de matériau ($0,6 \text{ g/cm}^3$ pour Ag@ZSM-5 et $0,42 \text{ g/cm}^3$ pour le charbon actif, tous les deux dans une granulométrie de 300 – 500 μm), la capacité d'adsorption du xénon par volume de colonne est d'environ $30 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ pour Ag@ZSM-5 contre environ $1 \times 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ pour le charbon actif. Ces résultats montrent que l'utilisation de la zéolithe Ag@ZSM-5 comme adsorbant dans des procédés de ce type mettant en jeu des concentrations de xénon de l'ordre du ppm permet de réduire d'un facteur 30 environ la dimension des colonnes d'adsorbant. La réduction de la taille des colonnes engendre directement une réduction de la demande énergétique pour les cycles

d'adsorption/désorption en température. Ce facteur est un paramètre clé pour des systèmes qui sont parfois amenés à fonctionner dans des endroits isolés où le coût énergétique est élevé.

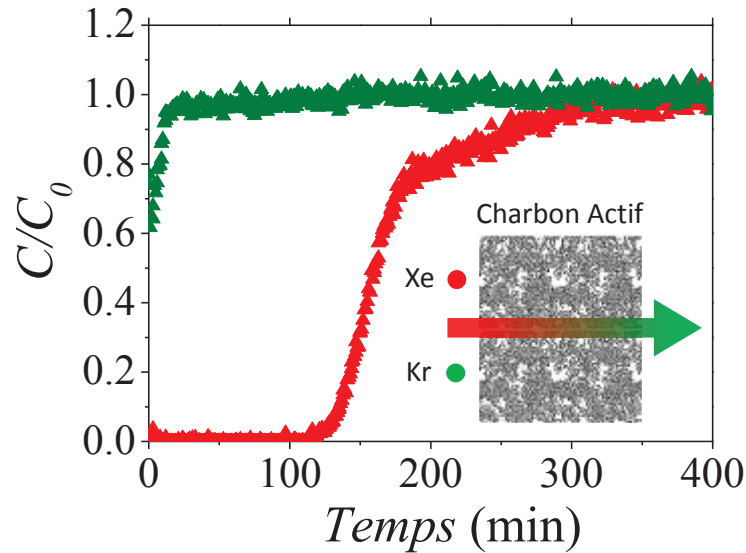


Figure V-8 | Courbes de perçage du xénon (▲) et du krypton (▲) à 298 K dans le charbon actif actuellement en place dans le procédé SPALAX. L'étude a été réalisée avec un mélange ternaire Xe/N₂/Kr dans des conditions proches de celle du procédé SPALAX. Le gaz passe à un débit de 5000 cm³/min dans une colonne contenant 400 g de charbon actif (avec une granulométrie de 300 – 500 µm).

V.5.2.1.b. Application de la théorie IAST

Pour la zéolithe Ag@ZSM-5, les capacités d'adsorption du xénon mesurées dans le cas d'un mélange Xe/N₂/Kr sont quasiment deux ordres de grandeur plus faibles que pour le xénon pur. Ces phénomènes de co-adsorption impactent la conception et le dimensionnement de procédés industriels. Afin de dimensionner les procédés, nous proposons d'appliquer la théorie IAST. En tenant compte des concentrations de gaz mesurées dans le procédé et des conditions de pression et de température, la théorie IAST fournit les capacités d'adsorption présentées dans le Tableau V-2 dans le cas d'un mélange ternaire Xe, Kr et N₂. Celles-ci sont comparées aux valeurs mesurées expérimentalement sur la base des courbes en Figure V-7.

Tableau V-2 | Comparaison des capacités d'adsorption du xénon et du krypton de la zéolithe Ag@ZSM-5 mesurées expérimentalement et estimées par la théorie IAST pour un mélange Xe 2,8 ppm et Kr 4 ppm dans N₂ (1 bar). Apport de la théorie pour prédire l'effet de mélange dans le procédé.

	n_{Xe} (mol/g)	n_{Kr} (mol/g)
Expérience	$5,1 \times 10^{-6}$	$< 2 \times 10^{-8}$
IAST 3 corps	$7,4 \times 10^{-6}$	$1,9 \times 10^{-8}$

Les capacités d'adsorption estimées par la théorie IAST dans les conditions de mélange cités précédemment sont de $7,4 \times 10^{-6}$ mol.g⁻¹ pour le xénon et $1,9 \times 10^{-8}$ mol.g⁻¹ pour le krypton. Expérimentalement, la résolution de la courbe de percée du krypton ne permet pas de mesurer avec précision la capacité d'adsorption car celui-ci perce quasi instantanément. Pour le xénon, la quantité estimée par la théorie IAST est relativement proche des mesures expérimentales. La différence observée provient (1) des approximations de la théorie IAST et (2) du fait que les mesures expérimentales sont réalisées en mode dynamique. Dans ce cas, des phénomènes de diffusion (non pris en compte lors des mesures réalisées en mode statique) peuvent intervenir. Sur la base des valeurs IAST représentatives de l'expérience, la sélectivité Xe/Kr de la zéolithe Ag@ZSM-5 dans ces conditions est de quelques centaines (> 300).

Cette importante sélectivité des gaz rares, notamment dans le domaine des basses concentrations (< 10 ppm), largement inexplorée de manière générale, ouvre la voie à de nouvelles recherches basées sur le développement d'adsorbant avec des nanoparticules/nanoclusters d'argent supportés. De plus, la cohérence entre la théorie IAST et l'expérience confirme à nouveau l'intérêt de cette théorie pour le dimensionnement d'un procédé.

V.5.2.2. Séparation Xe/Rn dans le procédé SPALAX

La séparation Xe/Rn a été étudiée directement sur un procédé SPALAX en fonctionnement. Pour cela, les concentrations de xénon et de radon ont été suivies en sortie des colonnes d'adsorbant lors de l'étape d'élution permettant une séparation sur la base de la diffusion en température. Même non représentatives des conditions réelles, les isothermes d'adsorption en corps purs sont de bons indicateurs quant au comportement du

matériau en terme de sélectivité. Ainsi, en préambule des expérimentations de séparation Xe/Rn, l'isotherme d'adsorption du radon a été obtenue (par modélisation) et comparée avec l'isotherme d'adsorption du xénon.

V.5.2.2.a. Equilibre d'adsorption du radon

La réalisation d'isothermes d'adsorption du radon au laboratoire est délicate, voire impossible. La production du gaz radon nécessite généralement l'utilisation d'une source radioactive de radium. La mise en place de ce type d'expérience présente quelques contraintes du fait des consignes de sécurités et de radioprotectons particulières (autorisation spécifique nécessaire). Une alternative à l'analyseur de sorption volumétrique est l'utilisation de la modélisation moléculaire. En effet, le modèle théorique d'adsorption des gaz rares sur un matériau composite « zéolithes + nanoparticules » ayant été validé (Chapitre IV.2.3.2), il est possible de simuler l'isotherme d'adsorption du radon dans Ag@ZSM-5.

Ainsi, sur la base de la méthode appliquée au xénon puis validée sur le krypton et l'azote, nous avons étudié l'adsorption du radon sur les différents sous-systèmes : H@ZSM-5, Ag@ZSM-5 et AgNPs pour créer la base de données d'adsorption du radon. Ensuite, les paramètres utilisés pour reproduire l'adsorption du xénon ont été conservés et appliqués au radon. L'isotherme d'adsorption théorique du radon est présentée en Figure V-9 et comparée aux autres gaz rares d'intérêt présentés jusqu'ici, le xénon et le krypton.

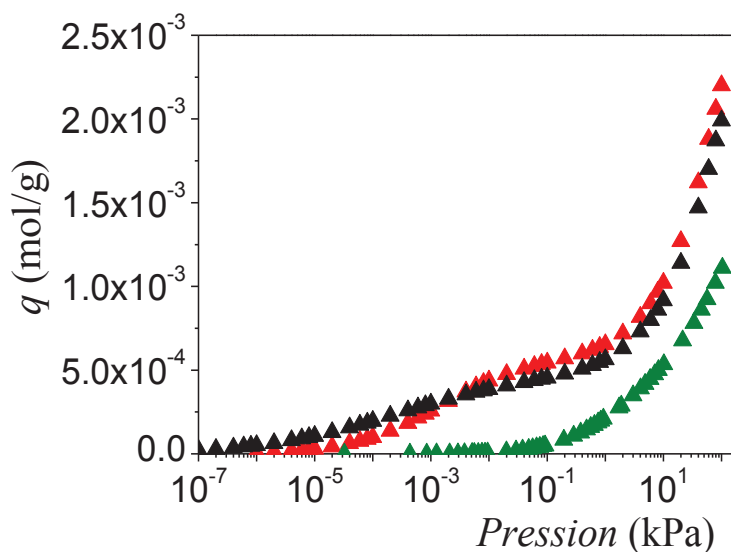


Figure V-9 | Isothermes d'adsorption simulées des gaz rares Kr (▲), Xe (▲) et Rn (▲) dans la zéolithe Ag@ZSM-5 à 298 K.

Les isothermes d'adsorption des trois gaz rares, Kr, Xe et Rn, reflètent des différences de comportement et d'interaction vis-à-vis de la zéolithe Ag@ZSM-5. Tandis que le xénon et le radon s'adsorbent de manière similaire, le krypton présente une affinité beaucoup moins importante pour la zéolithe échangée à l'argent. D'après les isothermes d'adsorption sur la Figure V-9, les capacités d'adsorption ne semblent pas évoluer de manière linéaire avec l'augmentation du nombre d'électron ou de la taille des molécules. Entre le xénon et le krypton, la différence observée est principalement expliquée par le nombre d'électrons plus important (*i.e.* polarisabilité plus importante) dans le cas du xénon qui permet une meilleure interaction avec l'argent. Dans le cas du radon, la polarisabilité ($\alpha_{Rn} = 5,3 \text{ \AA}^3$)³⁹ supérieure à celle du xénon ($\alpha_{Xe} = 4,04 \text{ \AA}^3$)³⁹ n'engendre cependant pas une augmentation significative des capacités d'adsorption. Le calcul des chaleurs isostériques d'adsorption par simulation est en accord avec la différence de polarisabilité. L'interaction radon/AgNPs de 60 à 75 kJ.mol⁻¹ est bien supérieure à l'interaction xénon/AgNPs de 50 à 65 kJ.mol⁻¹. Ainsi, le radon va s'adsorber à des pressions partielles plus basses que le xénon. Cependant, les capacités d'adsorption similaires pour le xénon et le radon peuvent s'expliquer par des effets stériques et de saturation des particules d'argent (site d'adsorption aux basses pressions). En effet, nous avons vu précédemment que de par ces interactions spécifiques avec l'argent, le xénon

venait rapidement saturer la surface des nanoparticules (Chapitre IV.2.3 – Figure IV-8). Ainsi, dans le cas du radon, la quantité adsorbée en surface des particules ne peut être supérieure à celle du xénon (saturation des sites). De plus, le volume de Van der Waals d'un atome de radon ($V_{Rn} = 47 \text{ \AA}^3$)³⁹ est supérieur à celui du xénon ($V_{Xe} = 42 \text{ \AA}^3$)³⁹ ce qui engendre des effets d'encombrement stérique. A partir d'une certaine pression partielle, les effets stériques deviennent prédominants sur les interactions, ce qui explique des isothermes d'adsorption similaires entre le xénon et le radon.

De manière théorique, les isothermes permettent d'anticiper le comportement d'un matériau vis-à-vis de l'adsorption d'un mélange et de la sélectivité. Ceci a pu être mis en évidence sur la sélectivité Xe/Kr. La différence d'isotherme entre ces deux gaz se traduit bien par une importante sélectivité vis-à-vis du xénon. Les isothermes d'adsorption du xénon et du radon laissent entrevoir un comportement similaire de ces deux gaz et donc quelques difficultés de séparation.

V.5.2.2.b. Adsorption/Elution/Séparation du couple Xe/Rn

La sélectivité Xe/Kr et Xe/Rn de la zéolithe Ag@ZSM-5 a été étudiée directement sur le procédé SPALAX. Des colonnes de zéolithes ont été dimensionnées de façon à fonctionner efficacement pour des cycles de charge/élution dans des colonnes C1 et C2 (Chapitre I.3.2.3.c - Figure I-9). Connaissant la composition en Xe/N₂/Kr du gaz envoyé dans les colonnes, nous avons appliqué la théorie IAST à 3 corps (Chapitre II.2.2.1.b) pour estimer les capacités d'adsorption dans ces conditions et ainsi prédire la quantité de matériau minimum nécessaire pour retenir le xénon sur des cycles de 2 heures. Le procédé a ainsi été équipé de 2 jeux de 3 colonnes contenant chacune 12 g de zéolithe Ag@ZSM-5.

Le procédé est fondé sur un fonctionnement de type TSA (Thermal Swing Adsorption). La séparation des différents gaz, réalisée lors de l'élution en température, repose sur les principes de diffusion (Figure V-10). Les gaz sont élués, séparés puis envoyés dans les étapes suivantes du procédé à 30 NI/h pendant un temps t . Après quoi, les colonnes sont purgées à 300 NI/h avec l'azote autoproduit par le procédé afin de régénérer le matériau.

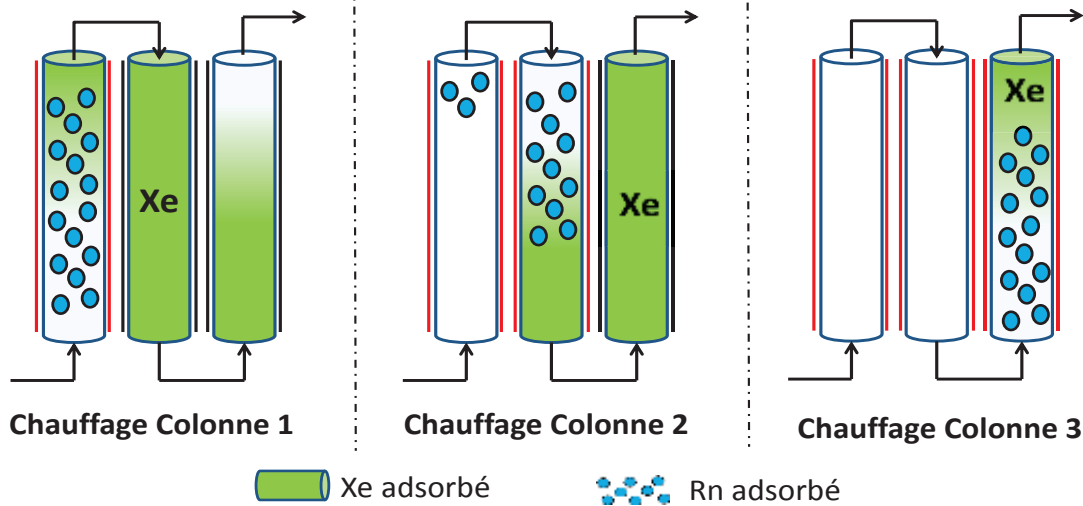


Figure V-10 | Principe de fonctionnement des fours C1 et C2 du SPALAX pour la séparation Xe/Rn sur la base de la diffusion en température des gaz rares (procédé TSA – Thermal Swing Adsorption).

Chaque four C1 et C2 est équipé de trois sous-colonnes. Lors de l'élution, la première colonne est chauffée afin d'envoyer le xénon dans la deuxième colonne. Le même processus est réalisé avec la deuxième colonne pour transférer l'échantillon dans la 3^{ème} colonne. La séparation finale Xe/Rn est ensuite réalisée sur cette colonne d'adsorbant qui permet de récupérer sélectivement le xénon dans l'azote.

Le suivi de l'élution du radon a été effectué avec une technique de mesure différente des chambres d'ionisation car la résolution temporelle de celle-ci n'était pas suffisante. La mesure de la concentration de radon en sortie du four a été réalisée avec des fioles scintillantes. Cette méthode, basée sur la détection des particules α du radon (^{222}Rn) et de ces descendants (^{218}Po et ^{214}Po), est moins sensible que la chambre d'ionisation mais permet d'avoir des fréquences d'échantillonnage plus importantes. La Figure V-11 présente la courbe d'élution du xénon et du radon mesuré à partir des fioles scintillantes.

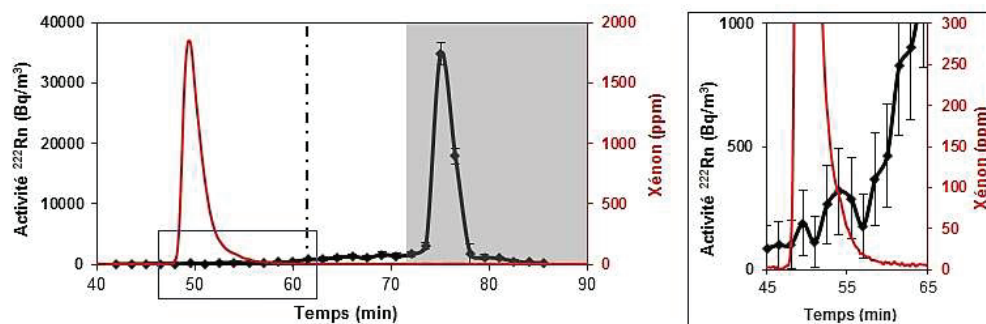


Figure V-11 | Courbes d'élutions du xénon et du radon piégés dans la colonne de zéolithe Ag@ZSM-5. Les mesures de concentration de radon sont effectuées avec des fioles scintillantes (trait en pointillés : fin de la fenêtre de prélèvement ; surface grisée : purge de la colonne à un débit plus élevé).

La séparation xénon/radon n'est pas optimale dans la configuration actuelle de fonctionnement des fours d'adsorbant. Le zoom sur la fin du pic d'élution du xénon montre que le radon commence à être élué pendant l'élution du xénon. Les quantités de radon éluées avec le xénon, mêmes faibles, vont avoir un important impact sur la suite du procédé. Effectivement, la suite du procédé repose uniquement sur des étapes de concentration et non plus de séparation. Le radon injecté dans les colonnes d'adsorbant des étapes suivantes sera concentré avec le même facteur d'enrichissement que le xénon et sera automatiquement envoyé dans la cellule de spectrométrie γ , ce qui se traduit par une pollution de l'échantillon et une diminution de sensibilité de détection du procédé.

Les observations réalisées dans le cadre de la séparation Xe/Rn dans le système SPALAX sont en accords avec les prédictions des isothermes d'adsorption. Les interactions xénon/zéolithe et radon/zéolithe sont proches et leur séparation est délicate. Contrairement à des matériaux comme les charbons actifs, où la séparation se fait principalement sur la différence de taille et de diffusion à l'intérieur des pores, une approche différente est proposée avec la zéolithe. Dans le cas de la zéolithe Ag@ZSM-5, nous avons montré qu'à basses concentrations les gaz rares s'adsorbent de manière préférentielle sur les nanoparticules d'argent situées majoritairement en surface externe de l'échantillon. La taille des molécules n'a plus d'influence sur la diffusion, et la séparation repose uniquement sur les différences d'interactions. Bien plus efficace que le charbon actif en termes de capacités d'adsorption du xénon, la zéolithe Ag@ZSM-5 est cependant moins efficace pour la séparation Xe/Rn.

Un moyen d'augmenter la séparation Xe/Rn est de jouer sur les paramètres de fonctionnement du procédé. Afin d'améliorer la séparation, il serait envisageable d'augmenter le temps de séjour du gaz au contact de l'adsorbant, soit par réduction du débit d'élution, soit par augmentation de la quantité d'adsorbant dans les colonnes. Une autre option est de réduire la température de chauffe. En abaissant la température, l'interaction gaz rares/adsorbant est augmentée ce qui pourrait permettre de retenir davantage le radon.

V.5.3. Procédé pour la purification de l'air (Radon)

Le radon est un gaz radioactif naturel. L'isotope majoritaire, radon-222, provient de la décroissance radioactive du radium-226 issue de la chaîne de désintégration de l'uranium-238 présent naturellement dans les sols. Le radon, non retenu par les sols, migre vers l'atmosphère. La concentration atmosphérique en radon varie fortement suivant les régions en fonction du type de sols, et peut atteindre des niveaux de concentration critiques pour l'homme. Lorsqu'il est dilué dans l'atmosphère, le radon ne présente pas de risques majeurs du fait de sa courte période radioactive ($T_{1/2} = 3,82$ jours). Cependant, à l'interface du sol et de l'atmosphère, le radon s'accumule dans les bâtiments. Ceci est d'autant plus vrai lorsque la régénération de l'air dans une habitation est mauvaise. En 2007, selon des estimations du BEH (Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire), environ 1200 à 3000 décès du cancer du poumon par an en France (soit 5 à 10%) étaient imputables à la respiration des descendants du radon (dans des zones concentrées en radon).⁴⁰ Le risque d'apparition d'un cancer augmente avec la concentration de radon. Une augmentation de la concentration de 100 Bq.m^{-3} accroît d'environ 5,8% le risque de cancer. Le premier rempart à une baisse de la concentration en radon dans une habitation est la ventilation et la régénération de l'air. Néanmoins, ce type d'action ne permet pas toujours de réduire totalement l'exposition. De nombreux développements ont donc visé à la dépollution du radon de l'air (ou de l'eau) qui mettent en jeu des colonnes de matériaux adsorbants jouant le rôle de filtre/piège à radon.

Les études réalisées sur la dépollution en radon par des adsorbants microporeux mettent généralement en jeu des concentrations de radon importantes ($> 1000 \text{ Bq.m}^{-3}$) afin de simuler un retraitement d'air concentré en radon. Dans cette étude, nous nous proposons

d'étudier la capture du radon à des concentrations aussi faibles que le radon atmosphérique en région parisienne (environ $15 - 20 \text{ Bq.m}^{-3}$, soit environ 10^{-19} ppm). La capture du radon a été étudiée par passage d'un flux d'air sec à un débit de 150 Nl.h^{-1} dans une colonne de 2g de zéolithe. En parallèle, nous avons suivi l'adsorption du krypton et du xénon à concentration atmosphérique ($\text{Kr} = 1,1 \text{ ppm}$ et $\text{Xe} = 0,087 \text{ ppm}$). Les courbes de perçage du krypton, xénon et du radon sont présentées en Figure V-12.

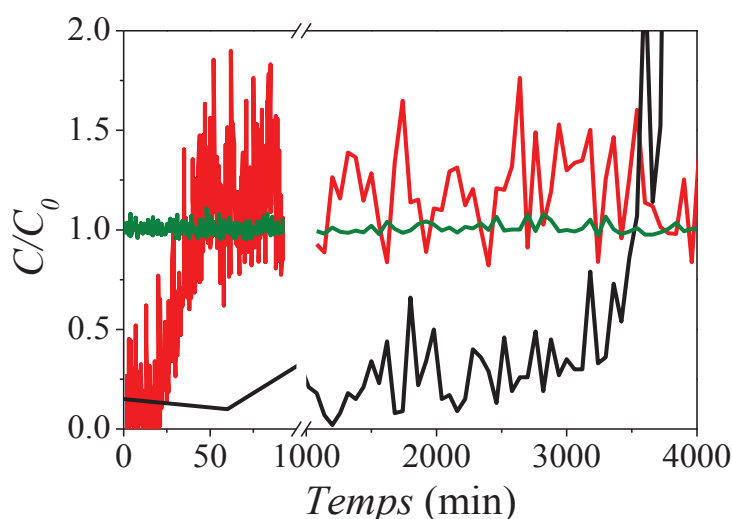


Figure V-12 | Courbes de perçage du krypton (—), xénon (—) et radon (—) atmosphérique dans une colonne de zéolithe Ag@ZSM-5. La concentration de krypton et de xénon en sortie de colonne a été mesurée par spectrométrie de masse, tandis que la concentration de radon a été suivie avec une chambre d'ionisation. La concentration des gaz rares en sortie de colonne C est normalisée par rapport à la concentration d'entrée C_0 . Un flux de d'air de 150 Nl.h^{-1} est passé à travers d'une colonne $\frac{1}{4}$ ' contenant 2 g de zéolithe Ag@ZSM-5 (granulométrie 300 - 500 μm).

En accord avec les études précédentes, le krypton n'est pas retenu par la zéolithe et perce immédiatement la colonne. Le xénon, quant à lui, est retenu dans la colonne pendant environ une vingtaine de minutes. La capacité d'adsorption du xénon de la zéolithe Ag@ZSM-5 à des teneurs atmosphériques ($0,087 \text{ ppm}$) est calculé à $3,4 \pm 0,4 \times 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}$. Cette valeur est proche des estimations faites par la théorie IAST sur un couple Xe/N₂/Kr ($2,8 \pm 0,3 \times 10^{-8} \text{ mol.g}^{-1}$). La courbe de perçage du radon montre l'affinité spécifique entre le radon et la zéolithe Ag@ZSM-5, comme prédit par la

simulation. Même aux très faibles concentrations ($\sim 10^{-19}$ ppm), le radon est retenu par la zéolithe Ag@ZSM-5. La différence de temps de perçage entre le xénon et le radon semble contradictoire par rapport aux isothermes d'adsorption. En effet, les isothermes prédisent des comportements similaires alors que le radon est retenu 150 fois plus longtemps que le xénon. De plus, la présence de radon dans le mélange ne semble pas perturber les capacités d'adsorption du xénon. En effet, le paragraphe ci-dessus montre que la théorie IAST, qui ne tient pas compte du radon, est en accord avec l'expérience. Ces observations sont dues à la différence de concentration Xe/Rn. En effet, le radon est environ 10^{17} fois moins concentré que le xénon dans le mélange. Ainsi, le radon mettra plus de temps à saturer les sites qui lui sont accessibles. Ensuite, la faible concentration de radon engendre une faible compétition avec le xénon. Les quelques atomes de xénon perturbés par l'adsorption des quelques atomes de radon ne sont pas significatifs face à la quantité de xénon adsorbée.

Le calcul de la quantité de radon adsorbée dans le matériau peut être réalisé de deux manières suivant que l'on tient compte ou non de la décroissance radioactive du radon dans la colonne. Pour le calcul de la quantité totale de radon adsorbée, la décroissance de celui-ci dans le temps n'a pas été prise en compte. Comme le montre la Figure V-13, les éléments émis par la décroissance du radon (^{210}Bi , ^{214}Bi , ^{210}Pb et ^{214}Pb) viennent se fixer à la surface de l'adsorbant et bloquer certains sites d'adsorption. Ainsi, contrairement à ce que l'on pourrait penser, un atome de radon qui décroît ne libère pas pour autant son site d'adsorption.

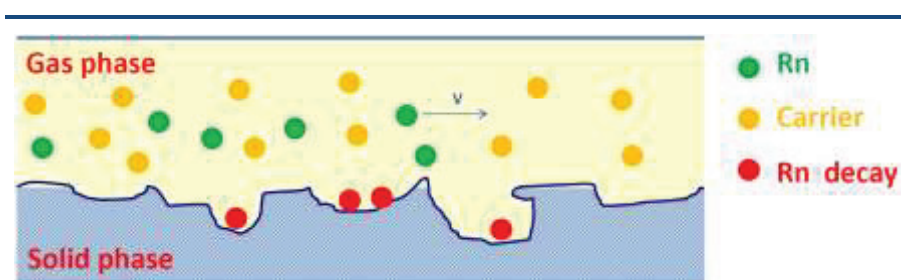


Figure V-13 | Schéma de l'adsorption du radon et de ses descendants à la surface des adsorbants. Les descendants du radon vont se fixer sur la surface accessible du matériau adsorbant, bloquant ainsi des sites d'adsorption du radon ou autres gaz adsorbables. D'après une présentation de J. Busto [41]

Contrairement au krypton et au xénon, la concentration de radon dans l'atmosphère n'est pas stable. Celle-ci varie en fonction de la zone géographique, des conditions météorologiques et même de l'heure de prélèvement (la concentration de radon fluctue au cours d'une même journée suivant les cycles diurnes/nocturnes). Ainsi, la concentration de radon est mesurée en entrée de colonne afin de tenir compte des variations de concentration dans le calcul de la quantité adsorbée (Figure V-14).

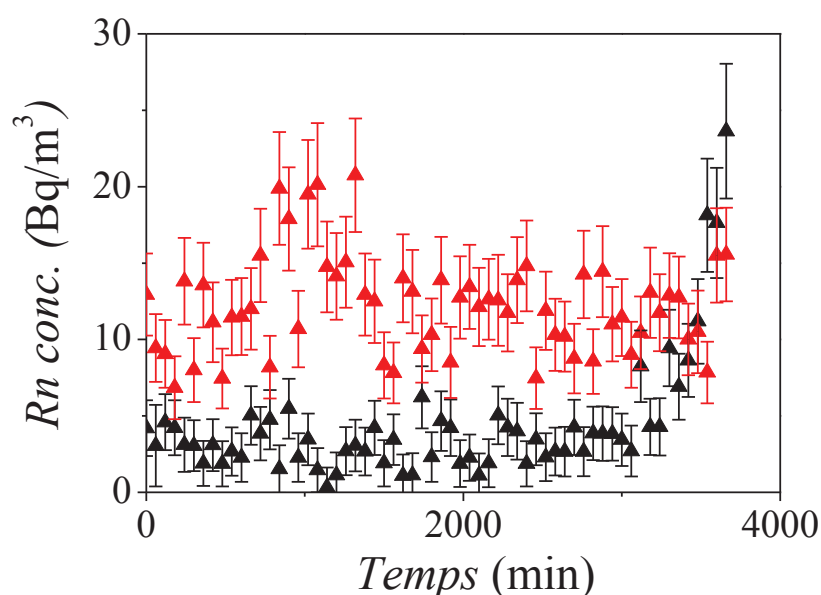


Figure V-14 | Courbe de perçage du radon atmosphérique. La concentration de radon a été suivie en entrée de colonne (▲, i. e. radon dans l'atmosphère) et en sortie (▲) afin de mettre en évidence l'efficacité de la colonne de zéolithe Ag@ZSM-5 pour la capture du radon.

La Figure V-14 représente la concentration de radon en entrée et en sortie de la colonne de zéolithe Ag@ZSM-5 avec les barres d'erreur relatives aux mesures de l'AlphaGuard. Malgré les faibles concentrations de radon étudiées, les barres d'erreurs sur les mesures en entrée et en sortie de la colonne ne se recouvrent pas. Ainsi, nous pouvons confirmer la rétention du radon dans la colonne. En tenant compte des variations de concentration en entrée de la colonne, la capacité d'adsorption du radon de la zéolithe Ag@ZSM-5 à des concentrations d'environ 15 Bq.m^{-3} est estimée à $3,1 \pm 0,6 \times 10^{-17} \text{ mol.g}^{-1}$.

Le calcul de la quantité de radon adsorbée est réalisé selon le raisonnement suivant :

- Etape 1 : Calcul de l'activité de radon adsorbée (en Bq). Pour cela, la concentration de radon (en Bq/m³) adsorbée entre chaque pas de mesure (1 heure) est calculée par différence entre les concentrations d'entrée et de sortie de la colonne. Connaissant le débit de gaz dans la colonne (150 NI/h = 0,15 m³/h), l'activité de radon adsorbée est obtenu par multiplication de la concentration (Bq/m³) et du débit (m³).

$$A_{Rn}^{Bq} = \left[\sum_0^n [Rn]_{entrée}^{Bq/m^3} - [Rn]_{sortie}^{Bq/m^3} \right] \times D_{air}^{m^3} \quad \text{Eq. V-2}$$

La comparaison des matériaux en termes de capacité de capture du radon se fait par estimation d'un paramètre, noté K , appelé facteur d'adsorption. Le facteur K , qui reflète la capacité d'un matériau à retenir le radon, est calculé à partir de la relation Eq. V-3.

$$K \text{ (m}^3/\text{kg)} = \frac{(\text{Rn activité dans la colonne Bq/kg})}{(\text{Rn activité dans le gaz vecteur Bq/m}^3)} \quad \text{Eq. V-3}$$

Dans le cas de la zéolithe Ag@ZSM-5, le calcul du facteur K est réalisé en prenant une concentration moyenne d'entrée d'environ 15 Bq.m⁻³. Le facteur K calculé est estimé à $K > 1500 \text{ m}^3/\text{Kg}$ à une température de 20°C. Jose Busto *et al.* ont étudié l'adsorption du radon dans de nombreux matériaux nanoporeux carbonés avec une concentration de radon d'environ 600 Bq.m⁻³ en entrée. Les meilleurs facteurs d'adsorption K , d'environ 800 m³/kg, ont été obtenus pour le Carbosieve CSIII dans des conditions particulières de température car le matériau était refroidi à -50°C.⁴¹

La zéolithe Ag@ZSM-5 montre des performances en termes de capacités d'adsorption du Rn supérieure aux matériaux cités dans la littérature. De plus, ces performances sont atteintes à température ambiante contrairement aux matériaux carbonés qui sont généralement refroidis afin d'augmenter leurs capacités de rétention. Les résultats obtenus sur la filtration du radon atmosphérique dans la zéolithe Ag@ZSM-5 permettent d'envisager la mise en place d'un système spécifique pour le retraitement de l'air et la dépollution en radon (et qui plus est économiquement viable). Par rapport aux matériaux

carbonés, la zéolithe présente un double avantage car (1) la quantité d'adsorbant nécessaire est considérablement réduite et (2) la suppression du refroidissement de la colonne permet de simplifier le procédé.

V.6. Régénération du matériau et reproductibilité des performances

La mise en place d'un matériau dans un procédé industriel dépend de nombreux facteurs dont la sélectivité et les capacités d'adsorption mais également de la capacité de régénération du matériau et de sa stabilité. Ce chapitre traite de la régénération du matériau et sa stabilité lors de cycles d'adsorption/désorption en température.

Des cycles d'adsorption/désorption ont été réalisés dans les conditions décrites au chapitre I.3.2.3.c. La régénération de l'adsorbant se fait sous flux d'azote à une température de 573K dans les mêmes conditions de débit et de pression que les cycles d'adsorption. Pour chaque cycle réalisé, les quantités de xénon sont mesurées à partir des courbes de perçage. La Figure V-15 représente les quantités de xénon adsorbées dans la colonne de zéolithe Ag@ZSM-5 pour 7 cycles d'adsorption/désorption consécutifs.

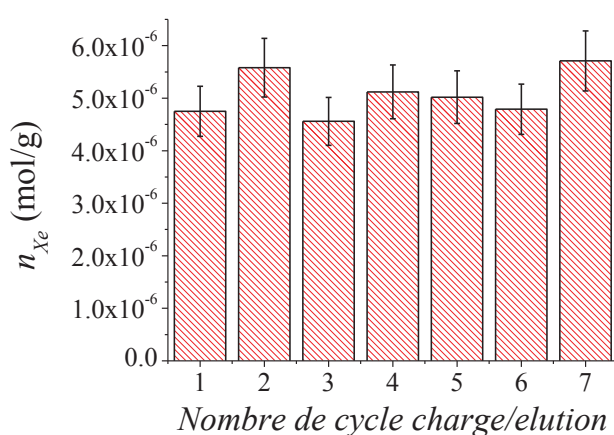


Figure V-15 | Etude de la régénération de la zéolithe Ag@ZSM-5. Mesure des quantités de xénon adsorbées en fonction du nombre de cycles d'adsorption/désorption.

En considérant une erreur globale d'environ 10% liée à la précision des mesures, la reproductibilité observée sur les quantités de xénon lors des cycles successifs de charge/élution confirme la bonne régénération de l'adsorbant. Malgré des chaleurs isostériques d'adsorption supérieures aux valeurs moyennes généralement citées dans la littérature, la désorption du xénon se fait de manière efficace en température (573 K). La zéolithe Ag@ZSM-5 regroupe toutes les caractéristiques nécessaires (capacités d'adsorption, sélectivité, régénération) pour en faire un candidat prometteur comme adsorbant pour la capture du xénon.

V.7. Stabilité de l'adsorbant

Après l'étude des capacités d'adsorption, de séparation, et de la capacité du matériau à se régénérer, un point crucial dans la définition de la mise en place d'un adsorbant dans un procédé industriel est sa stabilité dans le temps. Pour des raisons pratiques et économiques, un matériau qui se dégrade dans le temps (plus ou moins long en fonction de l'application et de la complexité à changer les colonnes d'adsorbant) ne présente pas de grand intérêt. La dernière partie de ce chapitre est consacrée à la stabilité du matériau dans le procédé.

La stabilité de la zéolithe Ag@ZSM-5 a été étudiée lors d'une campagne de test de fonctionnement en conditions procédé. Sur la base des résultats présentés jusqu'à maintenant, deux fours composés chacun de trois colonnes de 12 g de zéolithe ont été installés en remplacement des fours C1 et C2 de charbons actifs (Chapitre I.3.2.3.c) pour répondre aux critères de fonctionnement du procédé. Les fours de zéolithes ont été dimensionnés sur la base de la théorie IAST en tenant compte des données de concentration et de pression. La zéolithe a été soumise à un fonctionnement continu sur plusieurs mois (3mois) et les performances du procédé ont été vérifiées de manière journalière.

Après 3 mois de fonctionnement, une diminution des performances du procédé liée à une perte de la rétention du xénon dans les colonnes d'adsorbant a été observée. Alors que ces dernières ont été initialement dimensionnées pour retenir le xénon durant environ 2h30 (dans les conditions de concentrations du procédé SPALAX), celui-ci perçait en moins

d'une heure de temps après quelques mois de fonctionnement. Afin de confirmer cette dégradation des capacités d'adsorption, une expertise a été menée sur le matériau. Les fours ont été extraits du procédé et les colonnes ont été divisées suivant le schéma présenté sur la Figure V-16. Les capacités d'adsorption de chaque fraction de matériau extraite ont été caractérisées à partir de l'analyseur volumétrique de sorption (Figure V-16).

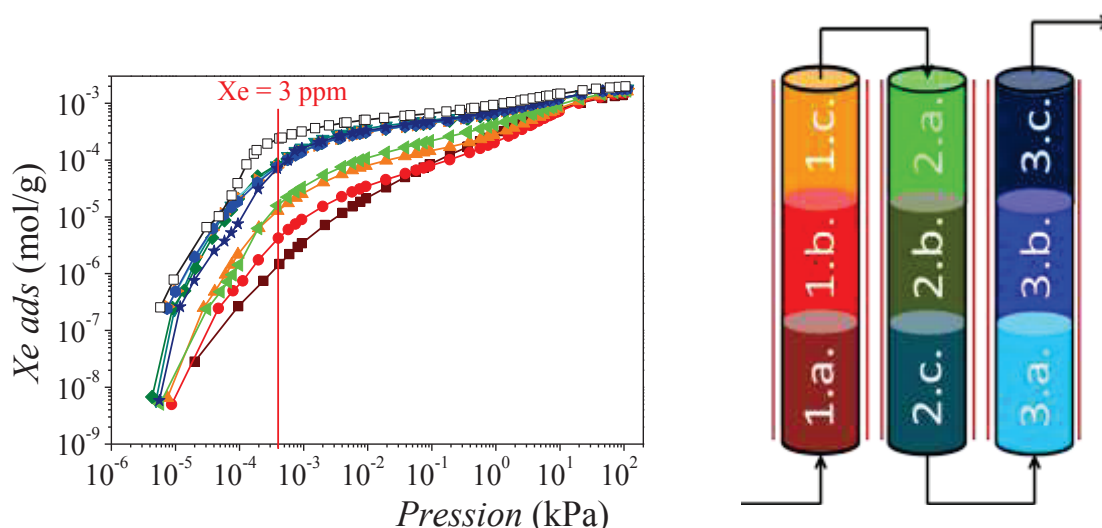


Figure V-16 | Mise en évidence de la dégradation des capacités d'adsorption du xénon de la zéolithe Ag@ZSM-5 lors d'un fonctionnement en conditions procédé. Chaque colonne de zéolithe a été divisée en trois fractions distinctes afin de suivre l'évolution de la dégradation. L'isotherme originale est représentée en noir et blanc (\square). La référence à 3 ppm permet de suivre la dégradation des capacités d'adsorption à la concentration de xénon dans le procédé.

Les analyses de sorption confirment la dégradation des capacités d'adsorption du xénon de la zéolithe Ag@ZSM-5. De plus, l'analyse des différentes fractions montrent une dégradation décroissante suivant le flux de gaz. Effectivement, en comparaison à la zéolithe de référence (courbe \square - Figure V-16), la tête de colonne recevant le flux de gaz est la fraction la plus dégradée. La dégradation est ensuite décroissante jusqu'à retrouver des isothermes proches de l'isotherme de référence pour la dernière colonne.

L'étude de l'effet de la température sur les nanoparticules d'argent et sur les capacités d'adsorption (chapitre IV.2.4.1) avait montré qu'une croissance de la taille de particules en surface du matériau engendrait une perte significative des capacités d'adsorption.

L'effet de la taille des nanoparticules a été confirmé dans le cas présent avec des analyses MEB de certaines fractions (Figure V-17) montrant des nanoparticules jusqu'à plusieurs centaines de nm.

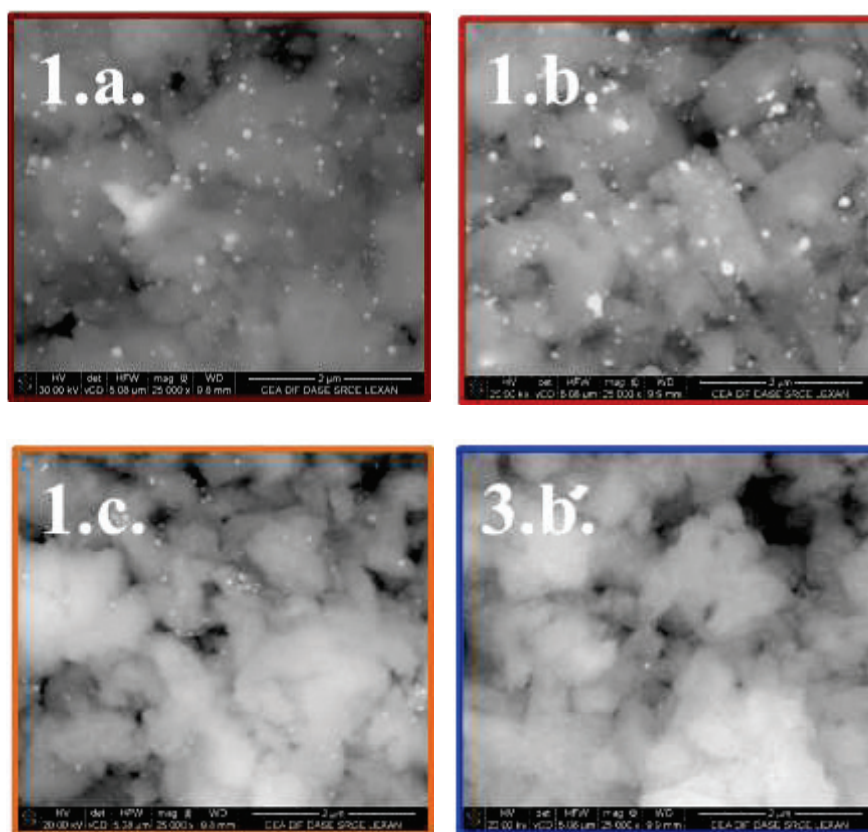


Figure V-17 | Images MEB des fractions 1.a, 1.b, 1.c et 3.b. des colonnes de zéolithes. Mise en évidence de l'agrégation des particules dans les fractions de tête, ce qui explique la perte de capacité d'adsorption.

Par analogie avec les matériaux catalytiques (matériaux similaires à notre zéolithe, support + nanoparticules métalliques), la croissance des particules dégrade les performances du matériau. D'après les principes fondamentaux de la dégradation des catalyseurs, la croissance des particules peut intervenir (1) sous l'effet de la température (apport d'énergie) ou (2) sous l'effet de polluant (réactivité avec le métal, modification de la mobilité des phases métalliques, etc.). La température des fours de zéolithe, pilotée par un logiciel, oscille autour de 300 – 350°C, ce qui est inférieur à la température de stabilisation du matériau lors de sa préparation (400°C). De ce fait, l'effet de la température sur les nanoparticules en conditions procédé semble limité. *A contrario*, le

gaz produit par le procédé composé à 99.9% d'azote contient néanmoins quelques impuretés (de l'ordre du ppm, voir inférieures). Sur la base des mécanismes de désactivation des catalyseurs, la présence de polluants tels que l'oxygène ou le chlore peuvent accélérer le processus de frittage des nanoparticules métalliques.⁴²

Un post-doctorat a récemment débuté au laboratoire afin de confirmer ces hypothèses et de mettre un place un moyen de traitement de l'air permettant d'éliminer les contaminants.

V.8. Conclusions

Dans la continuité du chapitre précédent, les études présentées ici sont une combinaison d'expérience et de théorie. Ce chapitre consacré à la sélectivité de la zéolithe Ag@ZSM-5 et à l'adsorption de mélange avait pour objectif de confronter le matériau à des applications potentielles et d'évaluer ses performances aussi bien en terme d'adsorption que de robustesse. Un point fort présenté dans ce chapitre est l'utilisation de la théorie IAST pour la prédiction des isothermes de co-adsorption. En effet, la théorie IAST n'a pas seulement été utilisée pour étudier la sélectivité Xe/Kr du matériau dans des cas modèles mais elle a été appliquée directement aux conditions du procédé. Appliquée aux trois composés majeurs qui sont le xénon, le krypton et l'azote dans le cas du procédé SPALAX, nous avons pu exploiter la puissance de cette théorie pour en prédire (1) la compétition entre les gaz et (2) dimensionner le procédé.

La zéolithe Ag@ZSM-5 présente un comportement spécifique pour l'adsorption des gaz rares, notamment le xénon et le radon. Son interaction spécifique avec le xénon lui confère une excellente sélectivité Xe/Kr qui dépasse largement celle d'autres matériaux cités dans la littérature. Outre le xénon, le radon interagit également fortement avec les nanoparticules d'argent. Les fortes chaleurs d'adsorption du radon permettent à la zéolithe de jouer le rôle de cartouche filtrante, et ce même à très basse concentration. Le comportement similaire du xénon et du radon vis-à-vis de l'adsorption dans la zéolithe présente un désavantage dans le cadre du procédé SPALAX. En effet, des difficultés de séparation de ces deux gaz ont pu être mises en évidence dans le procédé.

La zéolithe Ag@ZSM-5 présente tous les points caractéristiques pour en faire un candidat de premier choix au développement d'un procédé de capture et séparation de gaz rares. Du point de vue des performances, ses capacités d'adsorption et ses sélectivités sont supérieures à celles des matériaux actuellement connus de la littérature. Des tests sur plusieurs cycles ont montré que malgré les fortes chaleurs isostériques d'adsorption, la désorption du xénon est efficace et la totalité du gaz adsorbé était éluee en température. Cependant, les quelques défaillances présentées par la zéolithe en terme de stabilité sont un point limitant à une industrialisation du matériau à court terme. En effet, la réactivité de l'argent fait que le matériau est sensible à la température et à la présence de polluants qui tous deux vont conduire à une coalescence des particules et donc à une perte des capacités d'adsorption.

Références bibliographique

- (1) Fontaine, J. P.; Pointurier, F.; Blanchard, X.; Taffary, T. Atmospheric Xenon Radioactive Isotope Monitoring. *J. Environ. Radioact.* **2004**, *72*, 129–135.
- (2) Bowyer, T. W. *et al.* Automated separation and measurement of radioxenon for the comprehensive test ban treaty. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1998**, *235*, 77-81.
- (3) Auer, M. *et al.* Intercomparison Experiments of Systems for the Measurement of Xenon Radionuclides in the Atmosphere. *Appl. Radiat. Isot.* **2004**, *60*, 863–877.
- (4) Liu, J.; Thallapally, P. K.; Strachan, D. Metal-organic framework for removal of Xe and Kr from nuclear fuel reprocessing plants, *Langmuir* **2012**, *28*, 11584-11589.
- (5) Thallapally, P. K.; Grate, J. W.; Motkuri, R. K. Facile xenon capture and release at room temperature using a metal-organic framework: a comparison with activated charcoal. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 347-349.
- (6) Banerjee, D. *et al.* Potential of metal-organic frameworks for separation of xenon and krypton. *Acc. Chem. Res.* **2015**, *48*, 211–219.
- (7) Chen, L. *et al.* Separation of rare gases and chiral molecules by selective binding in porous organic cages, *Nature Mater.* **2014**, *13*, 954-960.
- (8) Soelberg, N. R. *et al.* Radioactive iodine and krypton control for nuclear fuel reprocessing facilities. *Sci. Technol. Nucl. Ins.* **2013**, *2013*, 1-12.
- (9) Zebroski, E. L. Vented fuel system. U.S. Patent US3356585 A., **1967**.
- (10) U. S. Department of Energy. *Strategy for the Management and Disposal of Used Nuclear Fuel and High-level Radioactive Waste*, Washington, DC, **2013**.
- (11) Gueibe, C.; Camps, J.; Van Der Meer, K. *Xenon Mitigation Project – Phase I : Adsorption Materials*. SCK-CEN-BLG-1099, ISSN 1379-2407, **2014**.
- (12) Saey, P. R. The Influence of Radiopharmaceutical Isotope Production on the Global Radioxenon Background. *J. Environ. Radioact.* **2009**, *100*, 396-406.

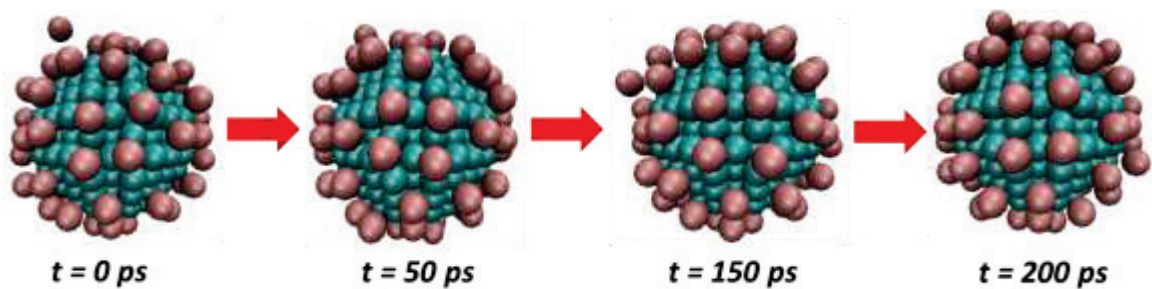
- (13) Bower, T. W.; Kephart, R.; Eslinger, P. W.; Friese, J. I.; Miley, H. S.; Saey, P. R. Maximum Reasonable Radioxenon Releases from Medical Isotope Production Facilities and their Effect on Monitoring Nuclear Explosions. *J. Environ. Radioact.* **2013**, *115*, 192-200.
- (14) Bujdosó, E. « Radon in environment, A current bibliography »; Chemistry and Materials Science; *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *241*, 439-449.
- (15) United States Environmental Protection Agency (EPA), *Consumer's Guide to Radon Reduction – How to Fix Your Home*. EPA-402/K-10/005, www.epa.gov/radon, **2013**.
- (16) Munakata, K.; Fukumatsu, T.; Yamatsuki, S.; Tanaka, K.; Nishikawa, M. Adsorption equilibria of krypton, xenon, nitrogen and their mixtures on molecular sieve 5A and activated charcoal. *J. Nucl. Sci. Technol.* **1999**, *36*, 818-829.
- (17) Jameson, C. J.; Jameson, A. K.; Lim, H. M. Competitive adsorption of xenon and krypton in zeolite NaA: ¹²⁹Xe nuclear magnetic resonance studies and grand canonical monte carlo simulations. *J. Phys. Chem.* **1997**, *107*, 4364-4372.
- (18) Auerbach, S. M.; Carrado, K.; Dutta, P. K. *Handbook of Zeolite Science and Technology*, CRC Press, New York, **2003**.
- (19) Greathouse, J. A.; Kinniburgh, T. L.; Allendorf, M. D. Adsorption and separation of noble gases by IRMOF-1: grand canonical monte-carlo simulations. *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 3425-3431.
- (20) Sikora, B. J.; Wilmer, C. E.; Greenfield, M. L.; Snurr, R. Q. Thermodynamic analysis of Xe/Kr selectivity in over 137 000 hypothetical metal-organic frameworks. *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2217-2223.
- (21) Li, J. R.; Kuppler, R. J.; Zhou, H. C. Selective gas adsorption and separation in metal-organic framework. *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 1477-1504.
- (22) Wang, H. *et al.* The first example of commensurate adsorption of atomic gas in a MOF and effective separation of xenon from other noble gases. *Chem. Sci.* **2014**, *51*, 620-624.

- (23) Liu, J.; Strachan, D. M.; Thallapally, P. K. Enhanced noble gas adsorption in Ag@MOF-74Ni. *Chem. Commun.* **2014**, 50, 466-468.
- (24) Ryan, P.; Farha, O. M.; Broadet, L. J.; Snurr, R. Q. Computational screening of Metal Organic Framework for Xenon/Krypton separation. *AIChE J.* **2011**, 57, 1759-1766.
- (25) Bae, Y. S. *et al.* High xenon/krypton selectivity in a metal–organic framework with small pores and strong adsorption sites. *Micropor. Mesopor. Mater.* **2013**, 169, 176-179.
- (26) Rowsell, J. L. C.; Yaghi O. M. Effects of functionalization, catenation, and variation of the metal oxide and organic linking units on the low-pressure hydrogen adsorption properties of metal-organic framework. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 1304-1315.
- (27) Dietzel, P. D. C.; Panella, B.; Hirscher, M.; Blom, R.; Fjellvaq, H. Hydrogen adsorption in a nickel based coordination polymer with open metal sites in the cylindrical cavities of the desolvated framework. *Chem. Commun.* **2006**, 9, 959-961.
- (28) Gaul, W. C.; Underhill, D. W. Dynamic Adsorption of Radon by Activated Carbon. *Health Physics.* **2005**, 88, 371-378.
- (29) Bocanegra, R.; Hopke, P. K. Radon Adsorption on Activated Carbon and the Effect of Some Airborne Contaminants. *Sci. Total Environ.* **1998**, 76, 193-202.
- (30) Karunakara, N.; Sudeep Kumara, K.; Yashodhara, I.; Sahoo, B. K.; Gaware, J. J.; Sapra, B. K.; Mayya, Y. S. Evaluation of radon adsorption characteristics of a coconut shell-based activated charcoal system for radon and thoron removal applications. *J. Environ. Radioact.* **2015**, 142, 87-95.
- (31) Hedström, H.; Foreman, M.; Ekberg, C.; Ramebäck, H. Radon Capture with Silver Exchanged Zeolites. *Radiochimica Acta.* **2012**, 100, 395-399.
- (32) Wiersum, A. D.; Chang, J. S.; Serre, C.; Llewellyn, P. L. An adsorbent performance indicator as a first step evaluation of novel sorbents for gas separations: application to metal-organic frameworks. *Langmuir* **2013**, 29, 3301-3309.
- (33) Betzendhal, R. *The 2014 rare gases market report*. CryoGas International, **2014**.
- (34) Futter, E. *et al.* *Proc. 19th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conf.* **1986**, p. 549.

- (35) Geens, L.; Goosens, W. R. A.; Marien, J. *Proc. 19th DOE/NRC Nuclear Air Cleaning Conf.* **1984**, p. 560.
- (36) Furrer, J.; Weinländer, W. Off-Gas Cleaning in an FRG Reprocessing Plant. *Nucl. Technol.* **1990**, 92, 66-76.
- (37) Pence, D. T.; Paplawsky, W. J. *Proc. 16th DOE Nuclear Air Cleaning Conf.* **1980**, p. 161.
- (38) Stern, S. A.; Wang, S. C. Permeation cascades for the separation of krypton and xenon from nuclear reactor atmospheres. *AIChE J.* **1980**, 26, 891-901.
- (39) Lide D.R. *Handbook of Chemistry and Physics*, **2002**, CRC, New York, pp 10–165.
- (40) Bulletin Epidémiologique Hebdomadaire, *Special Issue: Health Impact of Radon: from Knowledge to Action*, **2007**, n°18-19, 145-168.
- (41) Busto, J. Radon Adsorption in Nanoporous Carbon Materials. *Conference : Low Radioactivity Techniques* **2013**, Gran Sasso.
- (42) Bartholomew, C. H. Mechanisms of Catalyst Deactivation. *App. Cat. A: General.* **2001**, 212, 17-60.

Chapitre VI

Diffusion des gaz rares dans la zéolithe Ag@ZSM-5



VI. Diffusion des gaz rares dans la zéolithe Ag@ZSM-5

Après l'étude de l'adsorption et de la sélectivité d'un point de vue purement thermodynamique, l'étude des cinétiques d'interaction notamment aux travers de la détermination des coefficients de diffusion est l'étape finale du développement d'un procédé de traitement de gaz. En effet, l'étude de la diffusion doit permettre de rendre compte du déplacement des molécules dans les colonnes, notamment lors de l'élution et permettre de prédire les temps de rétention.

De manière générale, l'étude des coefficients de diffusion est un sujet difficile du fait des grandes différences entre les coefficients cités dans la littérature. La valeur des coefficients dépend fortement de la méthode utilisée pour la mesure et notamment de l'échelle de temps et de distance (macroscopique ou microscopique) sur laquelle le phénomène est étudié. Ainsi, plusieurs ordres de grandeurs de différences sont observés entre les coefficients de transport mesurés expérimentalement et les coefficients d'auto-diffusion mesurés à l'échelle microscopique par dynamique moléculaire.

Dans ce chapitre, nous ouvrons le sujet de la diffusion des gaz rares à l'échelle microscopique dans la zéolithe Ag@ZSM-5. Cette pré-étude, qui se veut qualitative et préliminaire, a pour but de prédire en premier lieu le comportement des gaz lors de la diffusion. Les résultats seront comparés aux observations faites lors de l'étude de la séparation des gaz dans le chapitre V. Les travaux réalisés permettent notamment de mettre en place les systèmes modèles pour l'étude des coefficients de diffusion, d'étudier le comportement de chacun des gaz et de faire le lien avec les précédents travaux.

VI.1. Introduction

L'étude de faisabilité et le dimensionnement de procédé de catalyse et/ou de séparation (domaines d'applications majeurs des zéolithes) nécessitent la connaissance de certaines informations sur la diffusion des molécules d'intérêt.

La diffusion moléculaire est fonction de différents paramètres tels que la structure poreuse de la zéolithe, la taille de la molécule adsorbée et les interactions entre le gaz et l'adsorbant. Mesurer les coefficients d'auto-diffusion avec précision est difficile et la mise en œuvre expérimentale est fastidieuse. En conséquence, une partie de la communauté scientifique s'est tournée vers des techniques de modélisation, telle que la dynamique moléculaire, reposant sur les connaissances fondamentales pour définir la structure et l'énergie du système. Concernant la diffusion des gaz rares, quelques études ont été menées sur la diffusion du xénon dans la silicalite pour un mélange xénon/méthane.^{1,2,3} Cependant, aucune donnée ne semble à ce jour accessible sur l'étude de la séparation des gaz rares Kr/Xe/Rn par dynamique moléculaire.

De manière générale, la séparation gazeuse repose sur les différences de coefficients de diffusion. Ainsi, étudier le caractère diffusif de chacun des gaz d'intérêt d'un procédé permet, en premier lieu, de cibler les difficultés qui seront peut-être rencontrées pour séparer de manière optimale les différents gaz. Ensuite, l'étape ultime de la dynamique moléculaire est de pouvoir exploiter les coefficients de diffusion mesurés pour modéliser le transport de gaz à l'échelle macroscopique. Les résultats présentés dans ce chapitre se concentrent sur le premier aspect qui est de prédire le comportement de chacun des gaz en terme de diffusion.

VI.2. Dynamique Moléculaire dans les systèmes modèles

VI.2.1. Validation de la méthode

La Figure VI-1 compare les coefficients d'auto-diffusion du xénon calculés dans une zéolithe Ag@ZSM-5 et H@ZSM-5 aux données obtenues par Skoulidas *et al.* sur la diffusion du xénon dans une silicalite-1 (dans les mêmes conditions de température)⁴.

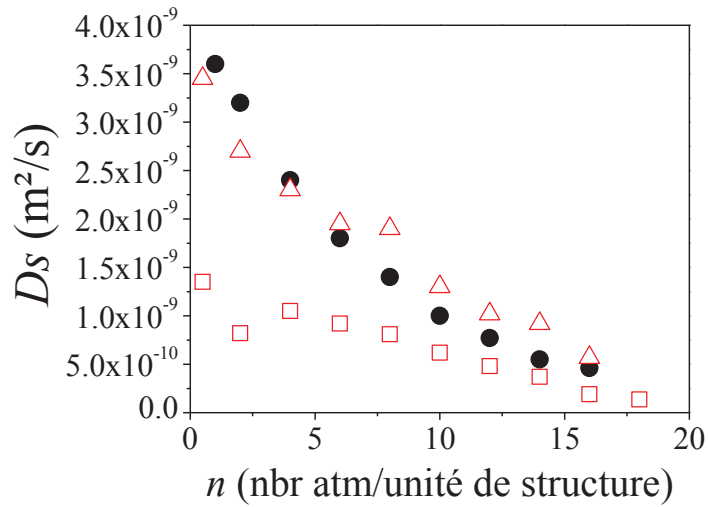


Figure VI-1 | Comparaison des coefficients d'auto-diffusion simulés par dynamique moléculaire du xénon dans une zéolithe Ag(I)@ZSM-5 (□) et H@ZSM-5(Δ) (cette thèse), et dans une silicalite-1 (●) d'après [4] à 298K.

Les résultats présentés en Figure VI-1 permettent de valider qualitativement notre méthode de calcul des coefficients de diffusion (les différences observées sont dues au fait que les systèmes considérés sont différents). La dynamique moléculaire montre que le xénon diffuse de manière similaire dans la silicalite-1 et dans la zéolithe H@ZSM-5. En effet, l'interaction entre le xénon et l'atome d'hydrogène est faible. Ainsi, la différence entre une silicalite-1 (zéolithe MFI purement silicique) et une H@ZSM-5 est négligeable. La tendance de la courbe est parfaitement reproduite par rapport aux résultats de skoulidas et *al.*,⁴ et les valeurs obtenues sont similaires. Dans le cas de zéolithe Ag(I)@ZSM-5, les coefficients d'auto-diffusion plus faibles sont expliqués par l'interaction xénon/zéolithe argentée qui est plus forte que dans les autres cas et qui permet une meilleure rétention du xénon. Pour chaque système, la diffusion du xénon diminue lorsque les quantités adsorbées augmentent. Ce phénomène est expliqué par l'encombrement stérique du réseau cristallin de la zéolithe au fur et à mesure de l'adsorption.^{5,6}

VI.2.2. Mesure des coefficients d'auto-diffusion

Afin de pouvoir comparer à la fois la différence de diffusion entre les gaz, et la diffusion dans les différents systèmes, nous avons estimé les coefficients d'auto-diffusion du krypton, du xénon et du radon dans les trois systèmes utilisés lors des simulations dans le chapitre II.2 qui sont Ag(I)@ZSM-5, H@ZSM-5 et AgNPs. La Figure VI-2 représente l'évolution de la diffusion de chacun des gaz respectivement dans chacun des systèmes en fonction de la quantité de gaz adsorbée.

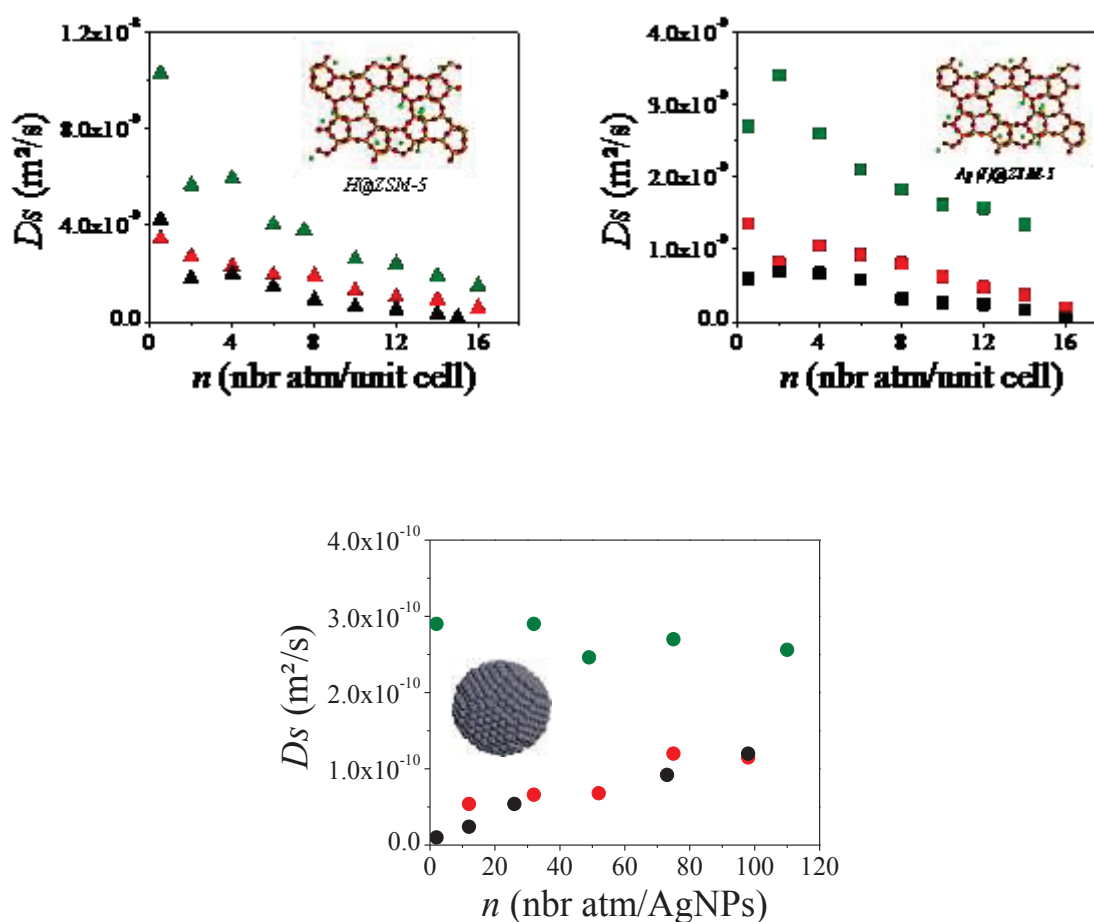


Figure VI-2 | Coefficients d'auto-diffusion du krypton (vert), xénon (rouge) et du radon (noir) dans les trois systèmes modèles composant le matériau composite final qui sont la zéolithe H@ZSM-5 (triangle), Ag(I)@ZSM-5 (carré) et les nanoparticules d'argent AgNPs (losange) à 298K.

Pour un gaz donné, la comparaison des coefficients d'auto-diffusion entre les différents systèmes montre des différences notables. Dans le réseau de la zéolithe, les coefficients de diffusion des gaz diminuent lorsque les quantités adsorbées augmentent. Au fur et à mesure du remplissage, la mobilité des atomes de gaz est diminuée du fait de la réduction du volume libre accessible (encombrement stérique du réseau). Dans le cas des nanoparticules d'argent, les vitesses de diffusion tendent à augmenter avec le remplissage. Au fur et à mesure du recouvrement de la surface des particules, les molécules adsorbées sont adsorbées sur des sites énergétiquement plus faibles. Ainsi, le coefficient de diffusion des molécules augmentent.

Cette variation est moins marquée avec le krypton dont la diffusion tend à être stable. Ce comportement inattendu est probablement dû au fait que l'interaction Kr/AgNPs est initialement bien plus faible que celle du xénon et du radon. En comparaison des trois systèmes, les coefficients de diffusion décroissent dans l'ordre H@ZSM-5, Ag(I)@ZSM-5 et AgNPs. Dans le cas du réseau de la zéolithe, l'interaction entre les gaz rares et l'hydrogène est moins forte qu'avec l'argent. Ainsi, les diffusions sont légèrement plus faibles dans le cas du réseau argenté. Pour les nanoparticules, l'interaction spécifique gaz rares/clusters d'argent permet d'avoir des coefficients de diffusion plus faibles d'une décade en fonction des taux de remplissage.

Pour chaque système, le comportement des gaz rares est similaire. Le krypton diffuse plus rapidement que le xénon et le radon alors que ces derniers diffusent de manière identique. En effet, les coefficients d'auto-diffusion du xénon et du radon sont très proches. En considérant les valeurs de coefficient d'auto-diffusion comme indicatives, la tendance observée vis-à-vis de l'adsorption/diffusion est cohérente avec les résultats présentés dans le chapitre V reposant sur la séparation des gaz rares. Pour rappel, la zéolithe Ag@ZSM-5 a précédemment montrée d'excellentes capacités à séparer le xénon et le krypton, lors des étapes d'adsorption et/ou de désorption. En revanche, la séparation du xénon et du radon s'est avérée bien moins efficace. D'après les courbes d'élution de ces deux gaz, l'étape de désorption en température ne permettait pas d'avoir une séparation convenable sur la base de la diffusion. Les résultats de simulation ci-dessus sont en accord avec les observations expérimentales. Pour chaque système, le krypton diffuse plus rapidement que le xénon et le radon. La différence d'environ un ordre de grandeur aux basses concentrations permet

d'expliquer l'excellente capacité de séparation Xe/Kr de la zéolithe Ag@ZSM-5. A l'inverse, le xénon et le radon présentent des propriétés de diffusion similaires dans la zéolithe Ag@ZSM-5 ce qui permet de prédire quelques difficultés de séparation de ces deux gaz. Dans ce cas encore, l'expérience a pu confirmer les prédictions faites par dynamique moléculaire.

Pour rappel, les concentrations de gaz adsorbés dans le procédé sont extrêmement faibles. Dans le chapitre IV.2.3, la simulation Monte-Carlo a montré que l'adsorption aux basses pressions était contrôlée, quasi uniquement, par les nanoparticules d'argent. Ainsi, il sera possible de considérer uniquement la diffusion des gaz rares à la surface des nanoparticules d'argent pour la suite des études. Cependant, lors de la diffusion d'un gaz en température, un gradient de concentration se créera avec des zones fortement concentrées et le réseau poreux de la zéolithe peut également intervenir. Les coefficients d'auto-diffusion ont initialement été calculés dans chacun des systèmes isolés. Cependant, par analogie avec les travaux présentés sur l'étude de l'adsorption, le coefficient de diffusion global est probablement une contribution de chacun des sous-systèmes.

VI.3. Conclusions et Perspectives

Différentes théories sont citées dans la littérature dans le but de calculer un coefficient d'auto-diffusion effectif d'un atome ou molécule dans des systèmes composites. Parmi elles, nous pouvons citer la théorie du Fast-Exchange Diffusion Model⁷ et l'Effective Medium Theory (EMT)⁸. Dans chaque cas, il s'agit de combiner mathématiquement les coefficients de diffusion, de manière similaire à la relation linéaire appliquée dans le chapitre IV.2.3. Le principe global consiste à sommer les différents coefficients d'auto-diffusion dans chacun des sous-systèmes en donnant une contribution à chacun. Ces méthodes ont souvent été appliquées dans des matériaux poreux hiérarchisés présentant une double porosité micro- et méso-poreuse. Le principe consiste à déterminer la diffusion effective dans le matériau, en tenant compte des coefficients d'auto-diffusion dans les différents types de pores et de la proportion de chacun dans le matériau. Ce principe pourrait être appliqué à notre matériau, non plus sur la différence de taille de

pores mais sur la différence de phase absorbante, i.e. matériau composite « réseau de zéolithe + nanoparticules métalliques ».

La dynamique moléculaire est une méthode de premier choix pour l'étude des coefficients de diffusion intra-cristallin. Les premiers résultats présentés dans cette thèse ont permis d'expliquer certains phénomènes expérimentaux observés lors de l'étude consacrée à la séparation dans le chapitre V. Nous avons dans un premier temps exploité la dynamique moléculaire dans le but de comparer le comportement de chacun des gaz. Par analogie avec les études d'adsorption par simulation Monte-Carlo, nous nous sommes intéressés à la mesure des coefficients d'auto-diffusion dans chacun des sous-systèmes composant le système final qui sont : le réseau de la zéolithe Ag(I)@ZSM-5 et H@ZSM-5 et les nanoparticules d'argent AgNPs. D'après la dynamique moléculaire, la diffusion du krypton est nettement plus rapide que celle du xénon et du radon, ce qui explique les excellentes capacités de séparation et de sélectivité Xe/Kr de la zéolithe Ag@ZSM-5.

De manière générale, le facteur « taille » (des pores ou des molécules de gaz) est le facteur critique dans la diffusion et la séparation. Dans notre cas, la diffusion peut être considérée comme purement contrôlé par l'interaction entre le gaz et les nanoparticules d'argent. En effet, les concentrations de gaz adsorbé sont très faibles. D'après les résultats du chapitre IV.2, seules les nanoparticules d'argent jouent le rôle de site fort aux faibles concentrations. Ces particules, non poreuses, ne permettent pas une séparation de taille mais une séparation liée aux interactions avec les molécules de gaz.

Référence bibliographiques

- (1) Jost, S.; Bär, N.-K.; Fritzche, S.; Haberlandt, R.; Kärger, J. Diffusion of a Mixture Methane and Xenon in Silicalite : A Molecular Dynamics Study and Pulse Field Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 6375-6381.
- (2) June, R. L.; Bell, A. T.; Theodorou, D. N. Molecular Dynamics Study of methane and Xenon in Silicalite. *J. Phys. Chem. B.* **1990**, *94*, 8232-8240.
- (3) Pickett, S. D. et al. Mobility of Adsorbed Species in Zeolites: A Molecular Dynamics Simulation of Xenon in Silicalite. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1233-1236.
- (4) Skoulidas, A. I.; Sholl, D. S. Transport Diffusivities of CH₄, CF₆, He, Ne, Ar, Xe and SF₆ in Silicalite from Atomistic Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 5058-5067.
- (5) Coasne, B.; Jain, S. K.; Gubbins, K. E. Adsorption, Structure and Dynamics of Fluids in Ordered and Disordered Models of Porous Carbons. *Mol. Phys.* **2006**, *104*, 22-24.
- (6) Abrioux, C.; Coasne, B.; Maurin, G.; Henn, F.; Jeffroy, M.; Boutin, A. Cation Behavior in Faujasite Zeolites upon Water Adsorption: A Combination of Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 10696-10705.
- (7) Zigerman, P.; Naumov, S.; Mascotto, S.; Kärger, J.; Smarsly, B. M.; Valiullin, R. Diffusion in Hierarchical Mesoporous Materials: Applicability and Generalization of the Fast-Exchanged Diffusion Model. *Langmuir* **2012**, *28*, 3621-3632.
- (8) Bonilla, M. R.; Valiulin, R.; Kärger, J.; Bhatia, S. R. Understanding Adsorption and Transport of Light Gases in Hierarchical Materials Using Molecular Simulation and Effective Medium Theory. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 14355-14370.

Conclusions générales et perspectives

La faculté des zéolithes à échanger leurs cations extra-charpentes permet de modifier leurs propriétés d'adsorption. Dans le cas de la zéolithe Ag@ZSM-5, cet échange entraîne un gain de quasiment deux ordres de grandeurs des capacités d'adsorption du xénon aux basses pressions par rapport à la même zéolithe non échangée ou aux charbons actifs qui sont utilisés dans le procédé SPALAX. Les techniques de mesures expérimentales permettent d'étudier l'adsorption de gaz à des concentrations aussi faibles que le dixième de ppm. Antérieurement à cette thèse, les travaux de collaboration entre le CEA et l'IRCELYon ont permis de mettre en évidence pour la première fois la présence de deux sites d'adsorption dans les zéolithes dopées à l'argent. En effet, un site dit « fort » qui permet l'adsorption du xénon aux très basses pressions (10^{-5} à 10^{-2} kPa) est responsable de l'augmentation des capacités d'adsorption du xénon. Cependant, ces études ne permettent pas de sonder les phénomènes d'adsorption à l'échelle microscopique. A ce jour, une des seules technologies capable de sonder les phénomènes d'adsorption à l'échelle atomique est la simulation moléculaire. La compréhension des mécanismes d'adsorption du xénon est un point crucial dans le développement de nouveaux matériaux adsorbant ou encore pour la compréhension de certains phénomènes tels que la dégradation des capacités d'adsorption.

La simulation moléculaire de l'adsorption du xénon est réalisée sur des modèles de zéolithes. Afin d'avoir une modélisation représentative de l'expérience, le matériau a été caractérisé expérimentalement. Les différentes techniques de caractérisation utilisées mettent en évidence la présence de nanoparticules d'argent majoritairement en surface externe de l'échantillon. D'après l'analyse des images MET, la taille moyenne des particules est de 2 – 3 nm. Sur la base des études expérimentales, la zéolithe Ag@ZSM-5 peut être apparentée à un matériau composite « zéolithe + nanoparticules métalliques ». Ainsi dans un premier temps, l'adsorption du xénon a été simulée de manière distincte dans le réseau de la zéolithe et à la surface des nanoparticules. D'après les résultats, les nanoparticules d'argent sont responsables de l'adsorption du xénon aux basses pressions et permettent d'expliquer la présence d'un site fort d'adsorption. De récents travaux ont montré qu'il était possible d'étudier l'adsorption de gaz dans des matériaux avec

différentes porosité en traitant individuellement chaque phase et en les couplant par une relation linéaire. Une telle approche capable de décrire l'adsorption de gaz sur des matériaux composites « zeolithes + nanoparticules métalliques » a ainsi été définie. Cette méthode présente un double potentiel. Dans un premier temps, nous avons caractérisé le matériau en mesurant la distribution de taille de nanoparticules avec le xénon ce qui n'avait encore jamais été réalisé. Ensuite, nous avons montré qu'il s'agissait également d'une méthode prédictive d'isothermes d'adsorption. D'après les calculs théoriques, les nanoparticules d'argent dans la zéolithe Ag@ZSM-5 développent une surface théorique de $50 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Cette valeur peut servir de référence dans le cadre du déploiement de nouveau matériaux avec des nanoparticules de métaux supportées pour l'adsorption des gaz rares. La relation linéaire peut également être utilisée pour « définir » le matériau « idéal » à synthétiser pour l'adsorption du xénon en termes de taux de métaux ou de taille de nanoparticules.

En ce qui concerne la sélectivité et la séparation des gaz rares, nous nous sommes intéressés directement aux applications potentielles du matériau. D'un point de vue expérimental, nous avons mis en évidence l'excellente sélectivité Xe/Kr de la zéolithe Ag@ZSM-5 qui dépasse les matériaux actuellement cités de la littérature. L'adsorption du xénon et la séparation Xe/Kr ont été étudiées à différents niveaux de concentration de xénon, allant de quelques centaines de ppm à la concentration atmosphérique (0,087 ppm). D'un point de vue théorique, l'intérêt d'utiliser la théorie IAST pour prédire les effets de mélanges en condition procédé a largement été mis en avant. En effet, la théorie IAST a été appliquée avec succès pour (1) prédire les effets de compétition et (2) dimensionner un procédé. L'application de la théorie IAST à un mélange de 3 constituants a permis de prédire avec succès les capacités d'adsorption des différents composés. Ainsi, en tenant compte des conditions de fonctionnement du procédé (concentrations de gaz, débit, pression, etc.) et des capacités d'adsorption du xénon prédite par la théorie IAST, le procédé de traitement SPALAX a pu être dimensionné pour Ag@ZSM-5.

Les résultats confirment l'intérêt du choix de la zéolithe Ag@ZSM-5 comme candidat potentiel au remplacement du charbon actif actuellement en place. En effet, la mise en colonnes de zéolithe Ag@ZSM-5 permettrait de réduire les quantités d'adsorbant mises

en jeu d'un facteur environ 20, ce qui ouvre la voie au développement de systèmes 'miniaturisés' plus facilement transportables. De plus, les performances de la zéolithe Ag@ZSM-5 ont permis d'ouvrir vers de nouvelles applications potentielles, comme la capture du xénon lors du retraitement du combustible nucléaire, la capture du xénon radioactif rejeté par les usines de production d'isotopes médicaux et la filtration d'air pour la dépollution en radon. En comparaison à d'autres matériaux, la zéolithe Ag@ZSM-5 présente des performances de rétention du radon bien supérieures. D'autant plus que ces études ont été réalisées à des niveaux de radon extrêmement bas (environ 20 Bq.m^{-3} , soit 50 fois moins concentré que la majeure partie des études de la littérature) ce qui confirme la forte affinité de la zéolithe pour ce gaz.

Malgré les excellentes performances obtenues avec la zéolithe Ag@ZSM-5, des interrogations restent ouvertes quand à une possible utilisation industrielle à court terme. En effet, outre les capacités d'adsorption, le matériau mis en place dans le procédé SPALAX doit être capable de séparer le xénon et le radon de manière la plus optimale possible. Or, les premiers tests en conditions procédés ont pu mettre en évidence des difficultés de séparation de ces deux gaz. De plus, durant les études menées sur plusieurs mois, une dégradation du matériau a été identifiée. Facteur décisif dans le choix d'un matériau, les capacités d'adsorption du matériau ont considérablement diminué du fait de l'agglomération des nanoparticules d'argent. D'après les études préliminaires, la présence de polluants dont les dérivés oxygénés et chlorés serait la cause principale de cette modification. Un post-doctorat a été ouvert sur le sujet dans le but de pouvoir identifier et quantifier précisément les polluants responsables de la dégradation et mettre en place les moyens nécessaires à leur élimination. Une autre voie de recherche est la stabilisation des nanoparticules métalliques en surface du matériau avec (1) soit le dopage avec des éléments moins réactifs que l'argent (or, platine, etc.), (2) soit en protégeant les nanoparticules d'argent.

Enfin, l'étude de la diffusion par dynamique moléculaire permet de prévoir qualitativement le comportement du matériau pour la séparation des différents gaz. Conscient que les coefficients d'auto-diffusion estimés ne sont pas représentatifs du transport à l'échelle macroscopique, ceci ne peut être exploité quantitativement pour des modélisations de fonctionnement de procédé (génie-chimique). Des modèles théoriques

ont été proposés pour estimer les coefficients de diffusion de gaz dans des systèmes composites (ou assimilés composite comme dans notre cas, zéolithe + nanoparticules métalliques) à partir des coefficients d'auto-diffusion dans chacun des sous-systèmes. L'application et la validité de ces modèles restent à ce jour à étudier.

Grâce à la caractérisation des sites d'adsorption, la modélisation de l'adsorption au niveau moléculaire et l'utilisation de la méthode IAST, il est possible de prédire les performances d'un adsorbant Ag@zéolithe quelque-soit les conditions de mélanges, de température et de pression. Cette connaissance pourra permettre de réaliser des criblages in-silico (virtuel) pouvant amener à la découverte de nouveaux adsorbants.

Publications Scientifiques

Au cours de cette thèse, les résultats obtenus sur l'adsorption du xénon dans la zéolithe Ag@ZSM-5 ont donné lieu à des publications scientifiques dans des journaux de rang A, et des articles de vulgarisation. Les articles listés ci-dessous sont introduits ci-après.

Article 1 :

Daniel, C.; Elbaraoui, A.; Aguado, S.; Springuel-Huet, M. A.; Nossov, A.; Fontaine, J. P.; Topin, S.; Taffary, T.; Deliere, L.; Schuurmann, Y.; Farrusseng, D. Xenon Capture on Silver-Loaded Zeolites : Characterization of a Very Strong Adsorption Sites. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 15122-15129.

Article 2:

Deliere, L.; Topin, S.; Coasne, B.; Fontaine, J.-P.; De Vito, S.; Den Auwer, C.; Solari, P. L.; Daniel, C.; Schuurmann, Y.; Farrusseng, D. Role of silver nanoparticles in enhanced xenon adsorption using silver-loaded zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 25032-25040

Article 3 :

Deliere, L.; Topin, S.; De Vito, S. Augmentation des Capacités d'Adsorption du Xénon par Dopage à l'Argent d'une Zéolithe – Rôle des Nanoparticules d'Argent. *Chocs Avancées 2014*. **2015**.

Article 4 :

Topin, S.; Gréau, C.; Deliere, L.; Hoveseppian, A.; Taffary, T.; Le Petit, G.; Douysset, G.; Moulin, C. SPALAX new generation: New process design for a more efficient xenon production system for the CTBT noble gas network. *J. Environ. Radioacta*. **2015**, *149*, 43-50.

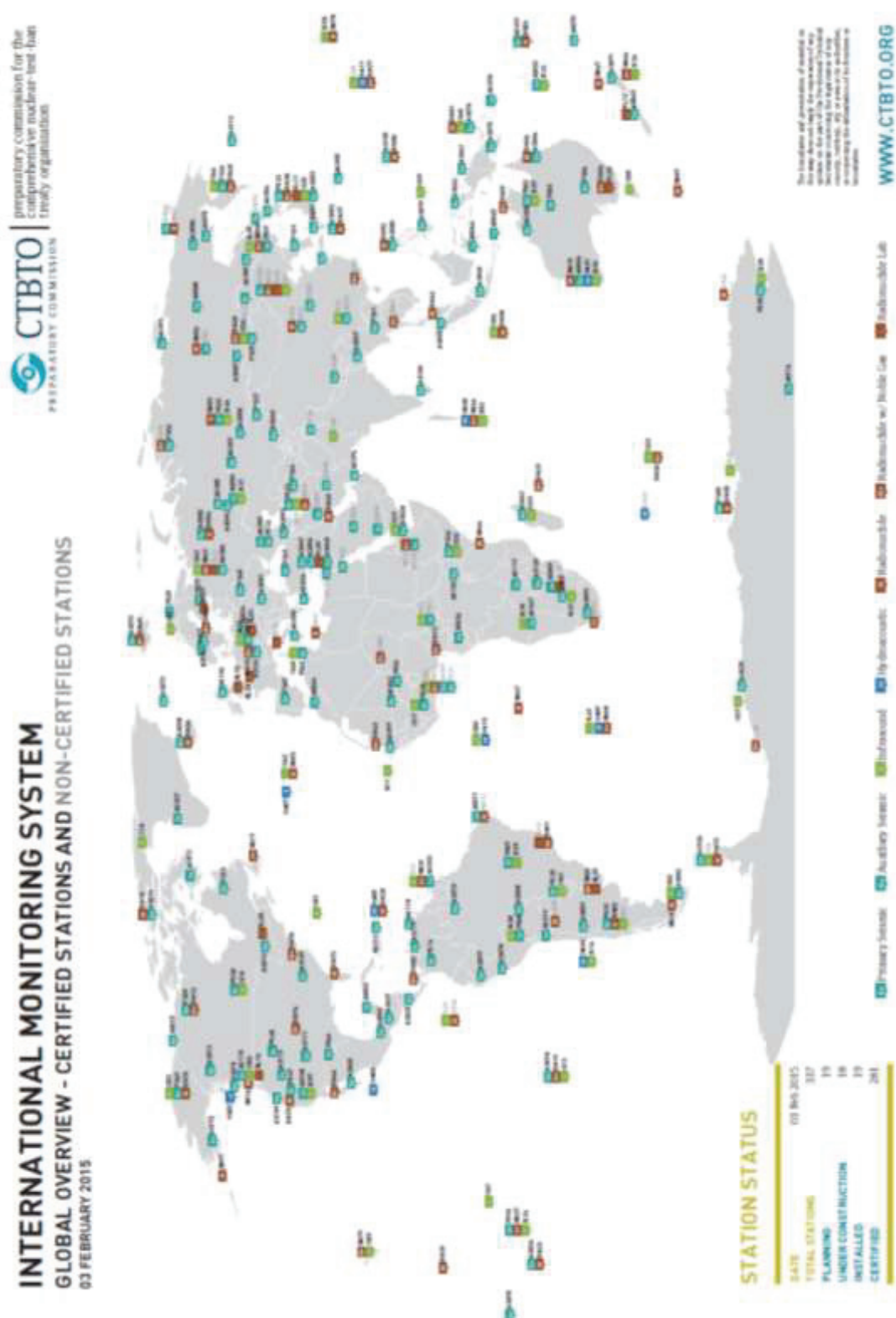
Annexes

Annexe 1 : Système de Surveillance International (SSI) du TICE. Source
www.ctbto.org.....B

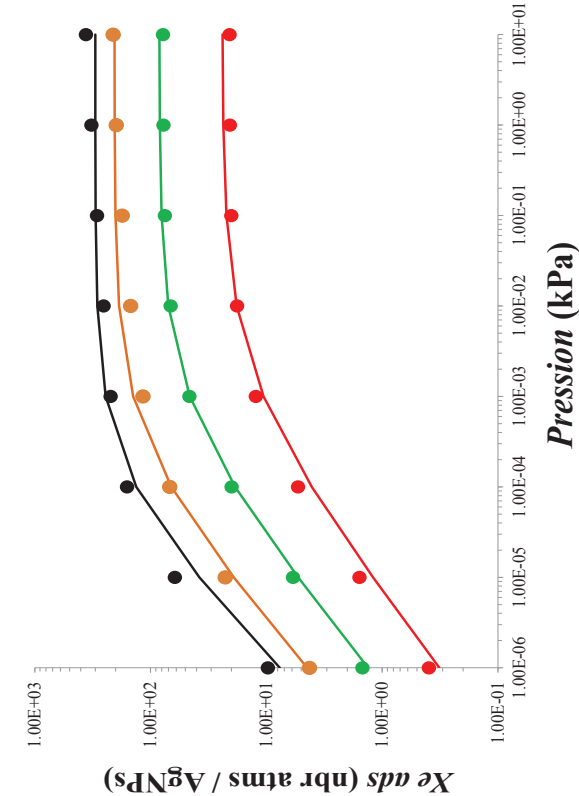
Annexe 2 : Principe de définitions des bases de données d'adsorption du xénon à la
surface des nanoparticules d'argent pour la relation linéaire – (1/2) estimation des
paramètres a , b et cC

Annexe 3 : Principe de définitions des bases de données d'adsorption du xénon à la
surface des nanoparticules d'argent pour la relation linéaire – (2/2) Relation estimation
des paramètres a , b et cD

Annexe 1 : Système de Surveillance International (SSI) du TICE. Source www.ctbto.org



Annexe 2 : Principe de définitions des bases de données d'adsorption du xénon à la surface des nanoparticules d'argent pour la relation linéaire – (1/2) estimation des paramètres *a*, *b* et *c*.



Paramètres *a*, *b* et *c* qui décrivent les isothermes simulées

	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>
1 nm	24	6.5	1.7
2 nm	84	7.2	1.6
3 nm	205	8.1	1.5
4 nm	300	8.9	1.35

$$h(P, r) = \frac{a}{1 + \exp \frac{\ln(P)+b}{c}}$$

(Eq. A1)

Isothermes Xe sur AgNPs - Simulation GCMC				
	1nm	2nm	3nm	4nm
Pressure (Kpa)	Xe ads	Xe ads	Xe ads	Xe ads
1.00E-06	3.94E-01	1.48E+00	4.24E+00	9.68
1.00E-05	1.57E+00	5.87E+00	2.26E+01	61.5
1.00E-04	5.32E+00	1.99E+01	6.81E+01	159.5
1.00E-03	1.23E+01	4.61E+01	1.16E+02	220.9
1.00E-02	1.79E+01	6.70E+01	1.48E+02	254
1.00E-01	2.00E+01	7.51E+01	1.75E+02	289.6
1.00E+00	2.06E+01	7.73E+01	1.98E+02	323.3
1.00E+01	2.08E+01	7.78E+01	2.10E+02	361.4

1. Ajustement des isothermes GCMC par variation des paramètres *a*, *b* et *c* dans la relation mathématique Eq. A1

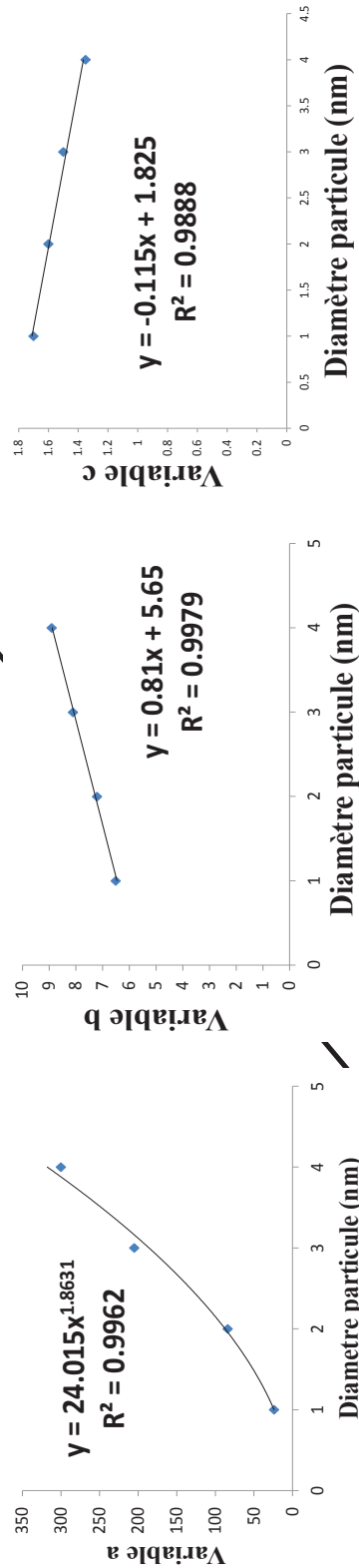
Isothermes Xe sur AgNPs - Fonction Mathématique				
	1nm	2nm	3nm	4nm
Pressure (Kpa)	Xe ads	Xe ads	Xe ads	Xe ads
1.00E-06	3.20E-01	1.32E+00	4.44E+00	7.67E+00
1.00E-05	1.20E+00	5.31E+00	1.91E+01	3.78E+01
1.00E-04	4.05E+00	1.86E+01	6.62E+01	1.33E+02
1.00E-03	1.06E+01	4.58E+01	1.41E+02	2.44E+02
1.00E-02	1.81E+01	7.01E+01	1.87E+02	2.88E+02
1.00E-01	2.21E+01	8.02E+01	2.01E+02	2.98E+02
1.00E+00	2.35E+01	8.31E+01	2.04E+02	3.00E+02
1.00E+01	2.39E+01	8.38E+01	2.05E+02	3.00E+02

Annexe 3 : Principe de définitions des bases de données d'adsorption du xénon à la surface des nanoparticules d'argent pour la relation linéaire – (2/2) Relation estimation des paramètres a , b et c .

Paramètres a , b et c qui décrivent les isothermes simulées

	a	b	c
1 nm	24	6.5	1.7
2 nm	84	7.2	1.6
3 nm	205	8.1	1.5
4 nm	300	8.9	1.35

2. Relation entre l'évolution des paramètres a , b et c et la taille de la particules



3. A partir des relations d'évolutions pour chaque variable a , b et c , la valeur de ces paramètres est calculée pour chaque particule une gamme de taille donnée avec un pas de 0,25 nm.

4. Enfin, pour chaque particules, les paramètres a , b et c sont réinjectés dans l'Eq. A1 précédente afin d'estimer les isothermes d'adsorption.

